

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Estudio de adsorción de cromo hexavalente en columna de lecho fijo con biomasa de tamarindo.

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

**Melba Iris Rodas Quiroz
Elizabeth del Rosario Nurinda Tercero**

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

TUTOR:

Ing. Javier Enrique Ramírez Meza

Managua, Nicaragua 2016

AGRADECIMIENTO

Les agradecemos especialmente a las siguientes personas:

Ing. Javier Ramírez, jefe de departamento Operaciones Unitarias y nuestro tutor.

Ing. Onell Morales Cortez, responsable del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FIQ-UNI.

Ing. Juan Alonso responsable del Laboratorio de Proceso de la FIQ-UNI.

Ing. Arnoldo Hidalgo responsable del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la FIQ-UNI.

Y a todas las personas que no mencionamos pero que de una u otra manera formaron parte en la realización de este trabajo.

Mil gracias, porque sin ustedes este trabajo no se hubiera podido llevar a cabo.

DEDICATORIA

A Dios todopoderoso dador y creador de la vida, fuente de sabiduría y la luz que alumbra mi camino a seguir.

A mi madre Gabriela del Socorro Quiroz por su amor, cariño, consejos, por acompañarme siempre y por ser mi mayor motivación para seguir adelante en esta carrera de la vida.

A mi padre Pablo Rodas, a mis hermanos por estar conmigo a lo largo de mi vida, por compartir momentos muy especiales y por ser para mí el primer ejemplo a seguir.

A mi novio el Lic. Dixon Rivera por estar a mi lado en cada momento, por su amor y comprensión, por su apoyo incondicional.

Al mi tutor el Ing. Javier Ramírez por su gran apoyo, orientación y motivación, al igual que al Ing. Arnoldo Hidalgo, Ing. Juan Alonso y el Ing. Onell Morales Cortez por su confianza y disposición para ayudarnos cuando lo necesitamos.

A mi compañera de tesis, Elizabeth; por su paciencia, perseverancia y por ser quien mantuvo siempre una actitud positiva en la realización de este trabajo.

A mis amigos Gabriela Mora, Jhonny Zeledón, José María Torres, Pedro Escalante y José Eliú Martínez, por recorrer conmigo cinco largos años de la carrera, por compartir momentos muy agradables, por ayudarme y apoyarme cuando lo necesite y porque aún seguimos siendo amigos. Los quiero.

Melba Rodas

Le dedico este proyecto a mi Dios todo poderoso amigo incondicional e inspiración eterna quien con su infinita sabiduría me hizo entender que todo tiene su tiempo, a mi madre María Luisa Tercero por creer en mí y ser siempre mi apoyo, quien con su trabajo de toda la vida ha dado lo mejor de sí para que nunca me hiciera falta nada y pudiera salir adelante con mi sueño de ser profesional, este triunfo es de ustedes.

A mi hermana Amelia por ayudarme siempre en mis proyectos, a mi tío José Isidro Tercero que ha sido como un padre por apoyar siempre a mi familia, a mis familiares y amigos por estar siempre pendientes de mí. Muchas gracias a todos por su tiempo, disposición y ayuda. Sin ustedes no hubiese podido concretar este sueño.

Elizabeth Ñurinda

Managua, 26 de mayo del 2016

Opinión del catedrático guía

Por este medio hago constar que he brindado seguimiento al trabajo monográfico realizado por las bachilleres. Melba Iris Rodas Quiroz, y Elizabeth del Rosario Nurinda Tercero, titulado: **“Estudio de la adsorción de cromo hexavalente en columna de lecho fijo con biomasa de tamarindo”**.

Es importante destacar, que todo lo presentado en el estudio surgió de la idea por parte de las estudiantes para darle una utilidad al residuo generado de la producción del tamarindo, el cual puede servir para la remoción del cromo hexavalente presente en aguas residuales de tenería. Es importante destacar que la temática abordada en esta monografía se encuentra dentro de las líneas de investigación de la Facultad, ya que contiene el desarrollo de un proceso para ser aplicado en una problemática ambiental.

Por otro lado, las actividades realizadas y presentadas en el documento, cumplen con lo establecido en la normativa de culminación de estudio, de la Universidad Nacional de Ingeniería. Durante el desarrollo de la monografía ellas han implementado gran parte de los conocimientos adquiridos durante sus estudios, además requirieron de una preparación extra (mediante el autoestudio y/o capacitación), para poder concluir con éxito su trabajo monográfico.

Por todo lo expuesto anteriormente, aseguro que ambas bachilleres reúnen en este trabajo los requisitos para que opten al título de Ingeniero Químico.

Sin más a que referirme, me despido

Atentamente



Javier Enrique Ramírez Meza
Profesor Titular
Departamento de Operaciones Unitarias
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional de Ingeniería
jramirez@uni.edu.ni

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la remoción de cromo hexavalente contenido en aguas residuales generadas en el proceso de curtido de piel de pescado, utilizando biomasa de tamarindo, en columnas de lecho fijo a nivel de laboratorio. Se realizó la determinación de los componentes adsorbentes (proteína, lignina y celulosa) contenidos en la biomasa, y se procesó agua residual del curtido de piel de pescado con un rango de pH de 2 a 3, y a temperatura de 25 a 26 °C.

Se realizaron 3 corridas experimentales con alturas de lecho de biomasa de 10, 15 y 20 cm, correspondiente a una masa de 32, 45 y 68 gramos de biomasa, con una concentración de 2,76 mg/L, y dos corridas a concentraciones de 1,85 y 1,41 mg/L, en una columna de diámetro interno de 2,8 cm, utilizando un caudal entre 24 y 26 mL/min.

El monitoreo de la concentración de Cr^{6+} a la salida de la columna se realizó tomando muestras de 10 mL a intervalos de tiempo de 1 y 5 minutos, posteriormente se determinó la concentración del metal por el método estándar para el análisis colorimétrico de cromo (3500-Cr). Con los datos experimentales obtenidos se determinó la capacidad de adsorción del lecho, y mediante el ajuste con los modelos matemáticos de Thomas y BDST (Bed Depth Service Time) se obtuvieron parámetros de diseño para la columna de lecho fijo.

La capacidad de adsorción determinada experimentalmente para la biomasa de tamarindo fueron: 0,12 0,13 y de 0,19 mg/g, para las altura de 10, 15 y 20 cm respectivamente. Estos son aproximados a los valores obtenidos mediante el ajuste de Thomas, los cuales son: 0,10, 0,15 y 0,19 mg/g para las mismas alturas. Por otro lado, las capacidades de adsorción para 1,85 y 2,76 mg/L fueron de 0,10 y 0,12 mg/g respectivamente, y al ajustarse con el mismo modelo se obtuvo una capacidad de 0,11 - 0,10 mg/g.

Los tiempos de ruptura obtenidos experimentalmente fueron de 130, 150 y 175 min para 32, 45 y 68 g de biomasa respectivamente, y de 140 min para la concentración de 1,85 mg/L, mientras que los estimados mediante el ajuste del modelo BDST son de 130, 170 y 190 para el primer caso, y de 150 min para el segundo caso. Por otro lado, los parámetros de diseño obtenido del ajuste con el modelo BDST son: capacidad dinámica del lecho (N_0) entre 939,66 y 1252,30 mg/L, el coeficiente de transferencia de masa (K) en un rango de $8,52 \times 10^{-4}$ y $13,30 \times 10^{-4}$ L/mg*min.

La biomasa saturada se regeneró con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1M e hidróxido de amonio (NH_4OH) 0,1N; después de la regeneración de la biomasa la capacidad de adsorción determinada experimentalmente sufrió un leve incremento de 0,09 a 0,11 mg/g, mientras que la determinada con el modelo de Thomas tuvo una variación significativa de 0,02 a 0,10 mg/g.

Por lo tanto, se puede considerar la cascara de tamarindo una biomasa capaz de remover cromo hexavalente en agua residual; sin embargo, es recomendable realizar estudios acerca de la cinética y el equilibrio de adsorción del cromo en la biomasa, así como evaluar el ciclo de regeneración de la biomasa para determinar su vida útil.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTO	i
DEDICATORIA	ii
RESUMEN	iii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos	3
III. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Procesos de Curtiembre.....	4
3.2 Aguas Residuales	4
3.2.1 Fuentes de aguas residuales	5
3.2.2 Aguas residuales proveniente de tenerías	5
3.3 Generalidades del cromo	7
3.3.1 Propiedades y características del elemento Cromo	7
3.3.2 Reacciones y mecanismos del cromo en sistemas acuosos	7
3.3.3 Efectos adversos del cromo hexavalente.....	8
3.4 Remoción del Cromo hexavalente	9
3.4.1 Métodos convencionales para la remoción de Cromo hexavalente	9
3.5 Biosorción de metales Pesados	10
3.5.1 Tipos de biomasa utilizadas para biosorción de metales pesados.....	10
3.5.2 Mecanismos de captación de metales pesados.....	11
3.6 Variables que influyen en el proceso de adsorción de metales pesados .	12
3.7 Mecanismo de adsorción del Cromo hexavalente.....	13
3.8 Descripción del Proceso de adsorción en columnas de lecho fijo	14
3.8.1 Porosidad total del lecho de biomasa	15
3.8.2 Capacidad de adsorción del lecho de biomasa de tamarindo	16
3.8.3 Modelos matemáticos para diseño de columnas de adsorción de lecho fijo.	16
3.8.3.1 Modelo de Thomas	16

3.8.3.2	Modelo BDST	17
3.9	Biomاسas utilizadas para la remoci3n del Cromo hexavalente	17
3.9.1	Generalidades del tamarindo	18
3.9.1.1	Propiedades bio-adsorbentes de la cascara de tamarindo	18
3.9.1.2	Compuestos polim3ricos de la cascara de tamarindo	19
3.10	Regeneraci3n de la Biomasa	21
IV.	METODOLOGÍA	22
4.1	Obtenci3n de la Biomasa	22
4.1.1	Preparaci3n de la Biomasa	22
4.2	Caracterizaci3n de la Biomasa.....	23
4.2.1	Determinaci3n de proteína en la biomasa.....	23
4.2.2	Determinaci3n de la lignina en la biomasa.....	23
4.2.3	Determinaci3n de celulosa en la biomasa.....	24
4.3	Obtenci3n del agua con contenido de cromo hexavalente, mediante la implementaci3n del proceso de curtido de la piel de pescado	24
4.3.1	Preparaci3n de las pieles	25
4.3.2	Curtido al Cromo	25
4.3.3	Recolecci3n del agua residual y determinaci3n de concentraci3n de Cromo hexavalente	25
4.4	Experimentaci3n en la columna de adsorci3n con el agua residual	26
4.4.1	Determinaci3n de la porosidad total del lecho de biomasa	26
4.4.1.1	Determinaci3n de la densidad de conjunto del lecho de biomasa ...	26
4.4.1.2	Determinaci3n de la densidad de partícula del lecho de biomasa ...	27
4.4.2	Montaje de la columna de adsorci3n.....	27
4.4.3	Remoci3n de cromo hexavalente con biomasa de tamarindo en la columna de adsorci3n	28
4.4.4	Determinaci3n de parámetros de diseño para columnas de lecho fijo .	29
4.4.4.1	Ajustes de los datos experimentales con el modelo de Thomas y modelo BDST.....	29
4.5	Regeneraci3n de la biomasa contenida en columna de adsorci3n.	30
4.5.1	Desorci3n de Cromo con ácido	30

4.5.2	Reactivación de sitios activos	30
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
5.1	Preparación de la Biomasa	31
5.2	Componentes absorbentes de la biomasa tamarindo	32
5.3	Agua residual con contenido de cromo hexavalente	32
5.4	Curva de calibración para la medición de cromo hexavalente	33
5.5	Adsorción de cromo hexavalente en columnas de lecho fijo	33
5.5.1	Porosidad total del lecho de biomasa	33
5.5.2	Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente a diferentes alturas de lecho.....	34
5.5.3	Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente a diferente concentración inicial.....	35
5.6	Adsorción en el lecho de biomasa de tamarindo.....	36
5.6.1	Porcentajes de retención para columnas con diferentes alturas de lecho.	36
5.6.2	Porcentajes de retención para columnas con diferente concentración inicial.....	37
5.7	Parámetros de diseño para columna de lecho fijo.....	37
5.7.1	Ajuste de datos experimentales con modelo de Thomas.....	37
5.7.2	Determinación de los parámetros del modelo BDST	40
5.7.3	Determinación de tiempo de ruptura experimental y estimada con la curva BDST.....	41
5.8	Regeneración de la biomasa contenida en la columna de adsorción.....	41
VI.	CONCLUSIONES	45
VII.	RECOMENDACIONES	46
VIII.	NOMENCLATURA.....	47
IX.	GLOSARIO	49
X.	BIBLIOGRAFÍA	51
	ANEXO.....	58

Índice de Tablas

Tabla	Título	Pág.
Tabla 3.1:	Principales contaminantes del agua	4
Tabla 3.2:	Principales contaminantes en el agua de curtiembre	6
Tabla 3.3:	Rangos permisibles para los vertidos líquidos por las tenerías	6
Tabla 3.4:	Composición química de la cáscara de tamarindo	18
Tabla 4.1:	Especificación de la columna de adsorción	28
Tabla 4.2:	Condiciones de operación de la columna de adsorción	29
Tabla 5.1:	Componentes adsorbentes de la biomasa tamarindo	32
Tabla 5.2:	Balance en el proceso de curtido al cromo	32
Tabla 5.3:	Densidad de conjunto, partícula y porosidad de la biomasa.	33
Tabla 5.4:	Capacidad de adsorción experimental y calculada de la biomasa a diferentes alturas de lecho	38
Tabla 5.5:	Capacidad de adsorción experimental y calculado de la biomasa a diferentes concentración inicial	39
Tabla 5.6:	Parámetros del modelo BDST	41
Tabla 5.7:	Tiempo de ruptura experimentales y calculados	41
Tabla 5.8:	Capacidad de adsorción experimental y calculado de la biomasa antes y después de la regeneración	44
Tabla B.1:	Resultados del análisis del contenido de proteínas del LABAL	63
Tabla B.2:	Resultados de cálculo de la densidad de conjunto del lecho de biomasa	64
Tabla B.3:	Resultados del cálculo de la densidad de partícula del lecho de biomasa	64
Tabla B.4:	Parámetros característicos de las curvas de ruptura para diferentes alturas de lecho	64
Tabla B.5:	Resultado de los parámetros característicos de las curvas de ruptura para diferentes concentración inicial de cromo hexavalente	64

Tabla B.6:	Resultados del ajuste de los datos experimentales y el modelo de Thomas aplicando el algoritmo LM para los experimentos A ₁ , A ₂ , A ₄ y A ₅ .	65
Tabla B.7:	Resultados del ajuste de los datos experimentales y el modelo BDST aplicando el algoritmo LM para los experimentos A ₁ , A ₂ , A ₄ y A ₅ .	66
Tabla B.8:	Resultados del ajuste de los datos experimentales y el modelo de Thomas aplicando el algoritmo LM para los experimentos antes y después de la regeneración.	67
Tabla B.9:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 20 cm de altura de lecho y concentración inicial de 2,76 mg/L.	68
Tabla B.10:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 15 cm de altura de lecho y concentración inicial de 2,76 mg/L.	70
Tabla B.11:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura de lecho y concentración inicial de 2,76 mg/L.	72
Tabla B.12:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura de lecho y concentración inicial de 1,85 mg/L.	73
Tabla B.13:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura de lecho y concentración inicial de 1,41 mg/L.	74
Tabla B.14:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura del lecho, antes del proceso de regeneración.	75
Tabla B.15:	Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura del lecho, después del proceso de regeneración.	76

Índice de Figuras

Figura	Título	Pág.
Figura 3.1:	Ciclo del cormo en el medio ambiente	9
Figura 3.2:	Bio-acumulación	11
Figura 3.3	Bio-adsorción	11
Figura 3.4:	Mecanismo de adsorción del cromo en fase acuosa	14
Figura 3.5:	Proceso de adsorción en un lecho fijo	15
Figura 3.6:	Formula química de la hemicelulosa	19
Figura 3.7:	Formula química de la celulosa	20
Figura 4.1:	Ubicación de la comarca las Flores, Masaya	22
Figura 4.2:	Esquema de la columna de adsorción de cromo hexavalente	28
Figura 5.1:	Balance de masa del proceso de preparación de la biomasa de tamarindo	31
Figura 5.2:	Curva de calibración	33
Figura 5.3:	Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente para diferentes alturas de lecho con $C_o = 2,76 \text{ mg/L}$ y $Q = 25 \text{ mL/min}$	35
Figura 5.4:	Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente para diferentes concentración inicial, $Z_L = 10 \text{ cm}$ y $Q = 25 \text{ mL/min}$	36
Figura 5.5:	Retención de cromo hexavalente en la biomasa a diferentes alturas de lecho, $C_o = 2,76 \text{ mg/L}$ y $Q = 25 \text{ mL/min}$	36
Figura 5.6:	Retención de cromo hexavalente en la biomasa a diferente concentración inicial, $Z_L = 10 \text{ cm}$ y $Q = 25 \text{ mL/min}$	37
Figura 5.7:	Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z = 10, 15 \text{ y } 20 \text{ cm}$, $C_o = 2.76 \text{ mg/L}$ y $Q = 25 \text{ mL/min}$	38
Figura 5.8:	Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z = 10 \text{ cm}$, $C_o = 2.76 \text{ y } 1,85 \text{ mg/L}$ y $Q = 25 \text{ mL/min}$	39

Figura 5.9:	Ajuste del modelo BDST y los datos experimentales para $Z=10, 15$ y 20 cm, $Co=2.76$ mg/L y $Q=25$ ml/min	40
Figura 5.10:	Ajuste del modelo BDST y los datos experimentales para $Z=10$ cm, $Co=2.76$ y 1.85 mg/L y $Q=25$ ml/min.	40
Figura 5.11:	Comportamiento de adsorción de cromo hexavalente antes de la regeneración, $Q=25$ mg/L	42
Figura 5.12:	Desorción de cromo hexavalente con HCl $0.1M$	42
Figura 5.13:	Comportamiento de adsorción de cromo hexavalente después de la regeneración	43
Figura 5.14:	Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z=10$, $Co=2.68$ mg/L y $Q=25$ mL/min antes de la regeneración	43
Figura 5.15:	Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z=10$, $Co=2.68$ mg/L y $Q=25$ mL/min después de la regeneración	44
Figura A.1:	Selección y limpieza de la biomasa	55
Figura A.2:	Biomasa seca	55
Figura A.3:	Reducción de tamaño de la biomasa	56
Figura A.4:	Biomasa tamizada	56
Figura A.5:	Preparación de la fibra detergente ácido	57
Figura A.6:	Preparación del agua residual	58
Figura A.7:	Caracterización del lecho de biomasa de tamarindo	59
Figura A.8:	Montaje de la columna de adsorción	59
Figura A.9:	Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A_1	60
Figura A.10:	Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A_2	60
Figura A.11:	Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A_4	61
Figura A.12:	Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A_5	61

I. INTRODUCCIÓN

Nicaragua es un país productor de cuero y calzado, dicha actividad económica es la principal fuente de ingreso a la cual se dedican un gran número de familias en el país, sobre todo en determinadas zonas geográficas como Granada, Masaya, León y Chontales; estos departamentos cuentan con una cantidad considerable de micro, pequeña y medianas empresas dedicadas a este rubro.

Sin embargo, esta actividad económica es una fuente de contaminación al medio ambiente, debido a que para curtir el cuero se utilizan sales de cromo en el proceso de curtido; ya que estas proporcionan mejores características al cuero (Centro de Producción más Limpia, 2008). Posteriormente, estas sales son desechadas en el efluente líquido en forma de cromo hexavalente en cantidades mayores a las establecidas en el decreto 33-95 emitido por MARENA (Disposiciones para el control de contaminación provenientes de descargas de aguas residuales domésticas, industriales y agropecuarias), lo cual representa una contaminación en las fuentes receptoras de estos efluentes.

La contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normativa cada vez más estricta. La introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al medio ambiente.

Según Villanueva Huerta (2007), dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que afectan más al medio ambiente son los metales pesados. Estos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su no bio-degradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos.

Para el tratamiento de los efluentes líquidos que contienen metales pesados, existen diferentes métodos físico-químicos, siendo los de mayor uso en la actualidad los siguientes: precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción. Estos, aunque efectivos presentan varias desventajas cuando son aplicados a efluentes industriales constituidos por soluciones metálicas diluidas.

Diversos autores rescatan la importancia actual de la bio-adsorción, proceso de eliminación de metales tóxicos y recuperación de los mismos, haciendo uso de varios materiales de origen biológico ya que poseen una alta capacidad de bio-adsorción de metales pesados, entre ellos podemos mencionar algas, crustáceos, cáscaras, entre otros (Villanueva Huerta, 2007).

Con el propósito de contribuir a la solución de este problema ambiental, grupos de investigación iberoamericanos, han desarrollado adsorbentes para la remoción de cromo con base en sílice, zeolitas y carbón activado, con los cuales ha sido posible remover cantidades apreciables de cromo en columnas a escala de

laboratorio. El objetivo es poder implementar procesos de eliminación del cromo a escala industrial utilizando estos adsorbentes en columnas de adsorción (Serrano Lastre, 2004).

Acosta, et al., (2010) realizaron estudios sobre la capacidad de bio-adsorción de la biomasa de tamarindo en la remoción de cromo hexavalente contenido en agua preparada en el laboratorio bajo condiciones de operación batch, usaron soluciones de cromo a un rango de concentraciones entre 100 y 1000 mg/L, y pH ácido (1 - 4), y a las temperaturas de 60 y 28 °C. Obteniendo como resultado la remoción completa del metal para ambos casos. Sin embargo, para los experimentos realizados a 60 °C, esto se logró en un tiempo menor a 40 min, mientras que a 28 °C se logró en un tiempo menor 240 min.

El uso de bio-adsorbente para la remoción de cromo VI, requiere del análisis de la posible regeneración una vez que éste se ha saturado. Según Serrano Lastre (2004), en el CETMIC de Argentina se ha probado la regeneración de las arcillas activadas mediante la utilización de HCl y se encontró que dependiendo de las concentraciones de ácido y de las condiciones operativas se alcanza un porcentaje de desorción entre el 17 y el 92%.

Este trabajo, estuvo orientado al estudio de la remoción de cromo hexavalente contenido en aguas residuales de tenerías, específicamente aguas resultantes del proceso de curtiembre, utilizando como bio-adsorbente natural la cascara de tamarindo en una columna de lecho fijo. Para ello se realizaron experimentos para determinar el comportamiento de la adsorción del Cr^{6+} , así como la capacidad de adsorción de la biomasa. Por otro lado, determinar los parámetros de diseño (coeficiente de transferencia de masa, capacidad dinámica de la columna), mediante el desarrollo de los modelos matemáticos de Thomas y BDST (Bed Depth Service Time), para posible escalamiento o para posteriores estudio a diferentes condiciones de operación de columna.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Determinar el comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente contenido en aguas residuales de curtiembre, utilizando cascara de tamarindo como material bio-adsorbente, en columnas de lecho fijo a nivel del laboratorio a diferentes condiciones de operación.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar la biomasa a partir de la cascara de tamarindo.
- Determinar los componentes adsorbentes (proteína, lignina y celulosa) de la biomasa como material bio-adsorbente.
- Obtener agua residual con contenido de cromo hexavalente mediante la implementación del proceso de curtido de la piel de pescado.
- Determinar la capacidad de adsorción del cromo hexavalente con biomasa de cascara de tamarindo, experimental y estimada con el modelo de Thomas.
- Determinar el tiempo de ruptura de forma experimental y estimada con el modelo BDST en una columna de lecho fijo.
- Determinar los parámetros de diseño de la columna de lecho fijo (capacidad dinámica del lecho, coeficiente de transferencia de masa, constante de velocidad de Thomas), mediante el ajuste de los datos experimentales con los modelos matemáticos Thomas y BDST.
- Evaluar la regeneración de la biomasa de tamarindo saturada con cromo hexavalente, utilizando ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de amonio (NH₄OH).

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Procesos de Curtiembre

El proceso productivo de curtiembre consiste en la transformación de la piel animal en cuero. Las pieles, luego de ser limpiadas de sus grasas, carnazas y pelos, son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con las fibras de colágeno para obtener un cuero estable y durable. Las operaciones y procesos para la producción de cuero se agrupan en tres etapas: etapa de ribera, etapa de curtido y etapa de acabado (Velez Bernal, 2011).

En la etapa de ribera el cuero es limpiado y acondicionado para luego pasar a la etapa de curtido. En el proceso de curtido, se estabiliza el colágeno de la piel mediante agentes curtientes minerales o vegetales, transformándola en cuero, siendo las sales de cromo las más utilizadas. Los curtidos minerales emplean diferentes tipos de sales de cromo trivalente (Cr^{+3}) en varias proporciones. Generando un efluente con pH bajo y potencialmente contaminante final de la etapa.

El principal mecanismo químico del curtido al cromo es la unión coordinada de cadenas laterales carboxiladas del colágeno, con los complejos del cromo formados, las sales de cromo se hidrolizan en solución acuosa, las cuales muestran siempre reacción acida.

3.2 Aguas Residuales

Las aguas residuales pueden ser derivadas de la actividad industrial y/o de los residuos domésticos; estos, por razones de salud pública, no pueden ser vertidos a los cursos de aguas corrientes o lagos sin que se les dé un tratamiento previo. Sin embargo, a pesar de las recomendaciones hechas por los entes ambientales, en los últimos años los ambientes naturales han recibido un creciente aporte de efluentes industriales y domésticos que han llevado al deterioro de la fauna y flora (Jaraba & Romero, 2012).

Tabla 3.1: Principales contaminantes del agua

Aguas Residual	Agua (hasta un 99%)		
	Sólidos (hasta un 1%)	Orgánicos	Piel, pelos Grasas, tejidos
		Inorgánicos	Sales de cromo Sal, cal Metales

Fuente: (Ministerio de Fomento Industria y Comercio, 2007).

3.2.1 Fuentes de aguas residuales

Según un artículo emitido por el Centro de Producción más Limpia, (2007) dentro de las fuentes de aguas residuales podemos encontrar las siguientes:

Aguas domesticas o urbanas

Son los vertidos que se generan en los núcleos de población urbana como consecuencia de las actividades propias de éstos. Los aportes que generan esta agua son: aguas negras o fecales, aguas de lavado doméstico.

Aguas pluviales

Estas aguas provienen del sistema de drenaje de calles y avenidas, producto de lluvias o lixiviados (A menudo se les ve como parte de aguas domésticas). En los países desarrollados esta agua nunca entra a las plantas de tratamiento de agua residual.

Aguas residuales industriales

Son aquellas que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua. Son variables en cuanto a caudal y composición, difiriendo las características de los vertidos, no sólo de una industria a otro, sino también dentro de un mismo tipo de industria.

Uno de los compuestos contaminantes más comunes en dichos efluentes, es el cromo (VI), el cual proviene de las aguas residuales de industrias como:

- Industria metalúrgica: en la manufacturación de acero inoxidable y aleaciones, Cromado frente a la corrosión.
- Industria química: en catalizadores, pigmentos para plásticos, barnices, pinturas, tintas de imprenta, vidriado de la porcelana y coloreado de vidrio, como mordiente en la tinción y en curtido del cuero.
- Como conservador de la madera.
- Industria refractaria.
- Fotografía y fotograbado.
- Sistemas de enfriamiento de calderas, como anticorrosivo.

3.2.2 Aguas residuales proveniente de tenerías

El agua residual proveniente del proceso de curtido de cuero realizado en las tenerías contiene ciertos contaminantes muy perjudiciales. Son aguas catalogadas como tóxicas y peligrosas, dado su alto contenido en cromo y sales neutras, que se generan en el curtido de la piel que se realiza con sales de cromo. El cromo trivalente (Cr^{+3}), es el que se encuentra en mayor cantidad en estos efluentes, no es de gran toxicidad, pero bajo ciertas condiciones del medio, puede oxidarse pasando a cromo hexavalente (Cr^{+6}), el cual es de muy alta toxicidad, afectando los ciclos biológicos y al ser humano, por esto su concentración está muy limitada en los vertidos a cauces y colectores, (Centro de Producción más Limpia, 2007).

En estos efluentes, también se encuentra la presencia de sulfuros, los cuales son utilizados para la eliminación del pelo.

Los insumos químicos responsables de la contaminación de las aguas que normalmente utilizan las tenerías son:

Tabla 3.2: Principales contaminantes en el agua de una curtiembre

Etapa	Insumos Químicos	
Ribera	Cal Carbonato de sodio Cloruro de sodio Hidróxido de sodio	Pesticidas(preservantes) Sulfuro de sodio Tenso-activos
Curtido	Acido fórmico Ácido sulfúrico Bicarbonato de sodio Bisulfito de sodio Cloruro de sodio Productos enzimáticos desengrasantes	Formiato de sodio Sintanos Solventes Sulfato de amonio(desencalantes) Sulfatos de cromo Taninos Tenso-activos
Acabado	Aceites Acetato de butilo Acetato de etilo Acido fórmico Butanol Ciclohexano	Etilenglicol Kerosene Metil, butilcetona Tolueno Etilbenceno Percloroetileno

Fuente: (Ministerio de Fomento Industria y Comercio, 2008).

Según un artículo publicado por el Ministerio de Fomento Industria y Comercio (2008), la generación de efluentes en las tenerías no debe exceder los valores máximos permisibles o rangos de los vertidos líquidos generados por las actividades realizadas en las mismas.

Tabla 3.3: Rangos permisibles para los vertidos líquidos generados por las tenerías

Parámetros Físicos-Químicos	Unidades	Límites Máximos o Rangos
pH	-	6-9
Aceites y grasas totales	mg/L	30
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	mg/L	120
Demanda Química de Oxígeno(DQO)	mg/L	250
Sólidos suspendidos totales	mg/L	150
Sólidos sedimentables	mg/L	5,0
Cromo total	mg/L	10
Cromo hexavalente	mg/L	0,5
Fenoles	mg/L	0,1
Sulfuros	mg/L	0,2

Fuente: (Ministerio de Fomento Industria y Comercio, 2008)

3.3 Generalidades del cromo

3.3.1 Propiedades y características del elemento Cromo

El óxido de cromo fue descubierto en 1761 por Johann Gottlob Lehmann, el encontró un mineral de color naranja rojizo que lo denominó “plomo” este material se trataba de la crocoita (PbCrO_4) se creía que era de plomo con selenio y hierro. En 1797 Louis Nicolás Vauquelin fue capaz de producir óxido de cromo mezclando crocoita con ácido clorhídrico (HCL). En 1798 descubrió que calentando el óxido de cromo en un horno de carbón podría aislar el cromo metálico y también se destacaron los rubíes y esmeraldas. Fue denominado “cromo” del griego *chromos* (color) por sus múltiples colores de sus compuestos (Prieto, 2011).

El cromo es un elemento químico, se encuentra en el grupo 6 de La tabla periódica su símbolo es Cr y su número atómico es el 24. Es un elemento común y ocupa el puesto 21 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, es muy resistente a la corrosión y tiene el nivel más alto de $+6$, aunque estos compuestos son muy oxidantes. Los estados de oxidación $+4$ y $+5$ son poco frecuentes, mientras que los estados más estables son $+2$ y $+3$. Es un metal de transición duro, quebradizo de color gris plateado brillante. Su masa atómica es 51.996 (g/mol); su punto de fusión es de 1.857°C , y su punto de ebullición de 2.672°C y su densidad $7,19 \text{ g/cm}^3$ (Prieto, 2011).

3.3.2 Reacciones y mecanismos del cromo en sistemas acuosos

En situaciones en las que existe contaminación, la concentración de Cr (VI) es muy pequeña (resultado de la oxidación de Cr III), siendo esta la forma prevalente. La humedad de la tierra y de los sedimentos en equilibrio con el oxígeno atmosférico proporcionan las condiciones necesarias para que la reducción y la oxidación ocurran simultáneamente.

Las especies de Cr (III) pueden ser oxidadas a Cr (VI) por compuestos oxidantes que existen en la tierra, como por ejemplo el dióxido de manganeso. Al mismo tiempo las especies de Cr(VI) pueden ser reducidas también a Cr(III) en presencia del óxido de manganeso reducido (MnO) y ácidos orgánicos presentes en la materia orgánica de la tierra (Jaraba & Romero, 2012).

La presencia de cromo hexavalente en sistemas acuáticos, ha llamado la atención de las autoridades debido a su elevada toxicidad y propiedades mutagénicas lo que ha llevado a restringir cada vez más los niveles de Cr (VI) presente en ellos.

Por otra parte, el cromo trivalente, no presenta estas características sumado al hecho que, de acuerdo al pH del medio, es fácilmente removido desde los sistemas acuosos lo que no ocurre con el Cr (VI) quien se encuentra en forma de cromato o dicromato, ambas muy solubles en agua (Villaseñor Fica, 1996).

Desde el punto de vista termodinámico, la reducción del dicromato en agua está favorecida, sin embargo éste es estable en soluciones acuosas ácidas debido a fenómenos cinéticos por el requerimiento de un alto sobre-potencial para que la reacción se lleve a cabo (Villaseñor Fica, 1996). Por el contrario, a pH básicos, el Cr (VI) es mucho más estable (Font & Marsal, 2006). Las reacciones químicas siguientes muestra los valores de los potenciales normales de reducción del Cr (VI)/Cr (III) a pH ácido y a pH básico.

Potenciales de Reducción

	Semi-reacción	E⁰
pH ácido	$2 (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33V
pH básico	$\text{CrO}_4^{-2} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	-0.13 V

3.3.3 Efectos adversos del cromo hexavalente

Efectos sobre la salud

Existen referencias sobre el cromo; que indican que es un metal pesado que funciona químicamente con distintas valencias: bivalente, trivalente y hexavalente, siendo este último de gran importancia por su alto poder tóxico. El cromo trivalente y el cromo hexavalente en particular es un desnaturalizador de proteínas y precipitante de los ácidos nucleicos; además, es considerable la acción cancerígena de los cromatos sobre el pulmón y el aparato digestivo (Quer Brossa, 2007).

El Cromo hexavalente, por ser un poderoso oxidante de sustancias orgánicas, es peligroso para los organismos vivos y para la salud humana. El ácido crómico y los cromatos pueden producir intoxicaciones accidentales agudas por vía digestiva (Calabrese, 2007).

El envenenamiento agudo por ingestión produce vértigo, sed intensa, dolor abdominal, vómito, choque y oliguria o anuria. La muerte se produce por uremia. La inhalación de vapores de cromo por largos periodos, causa ulceración indolora, hemorragia y perforación del tabique nasal, acompañado de secreción nasal fétida, también se ha observado conjuntivitis, lagrimeo y hepatitis aguda con ictericia.

Los datos de laboratorio indican que en personas que sobrepasan el valor máximo permisible hay hematuria y proteinuria y deterioro de la función hepatocelular; así mismo, que el cromo y los cromatos son irritantes y destructores para todas las células del organismo (Dreisbach & Buzzo, 2007).

Efectos en el medio Ambiente

El cromo contamina el aire mediante procesos de soldadura, principalmente, con acero inoxidable, y también por el uso de productos químicos que contienen cromo hexavalente como algunas pinturas. La contaminación en el agua ocurre mediante desechos de la industria textil y las curtidoras de cuero; por el contrario, la contaminación de suelos se efectúa mediante residuos de cromo de la industria y cenizas de carbón provenientes de plantas de electricidad (Duarte Palomera & Ruiz Juarez, 2008).

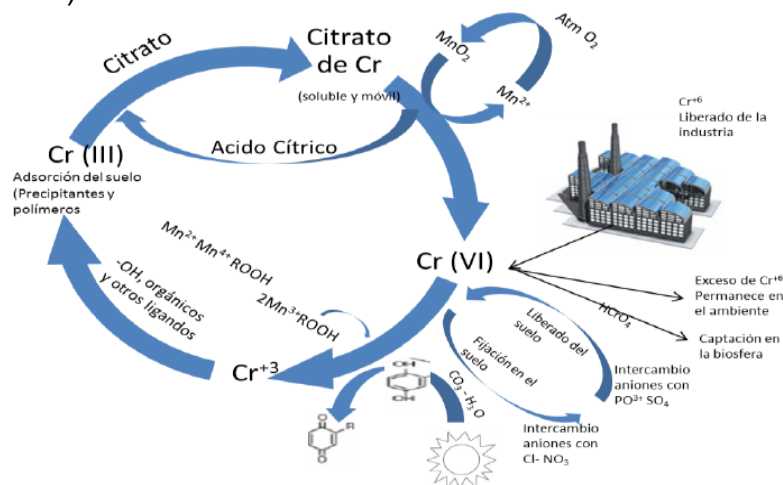


Figura 3.1: Ciclo del cromo en el medio ambiente

Fuente: (Bartlett, 1991)

3.4 Remoción del Cromo hexavalente

3.4.1 Métodos convencionales para la remoción de Cromo hexavalente

En vista de los graves problemas de salud y ambientales que surgen en presencia de altas concentraciones de cromo en cuerpos de agua, como consecuencia de los diversos procesos industriales, alrededor del mundo se han estudiado los métodos y procesos más eficaces para remover este metal, existen métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales (Cañizares & Higuera, 2000).

Proceso físico-químico para remover metales pesados

- **Carbón activado**

El carbón activado remueve las especies principalmente por una adsorción tipo hidrofóbica. Se utiliza para absorber muchas especies inorgánicas como As, Cr, Ag, Co, Sn, Zr, B entre otras. Su limitante es la regeneración del carbón gastado.

- **Intercambio iónico**

Los iones remueven debido al intercambio con los iones de la resina, sin embargo tiene un alto costo de operación.

- **Extracción con solventes**

Extracción de iones metálicos de soluciones acuosas con agentes quelantes en solventes no polares.

- **Micro-nano y ultra filtración**

Elimina metales pesados y otros contaminantes por permeación a través de membranas. Su limitante es su alto costo de operación en la preparación de membranas.

- **Osmosis inversa**

Eliminación de iones metálicos por permeación a través de membranas. Es necesario un pretratamiento para evitar problemas de uniones químicas.

- **Biosorción**

Adsorción y absorción de metales pesados por biomasa de organismos vivos o muertos. La adsorción es el método más usado por simplicidad, eficiencia y economía.

- **Flotación no convencional**

Consiste en la captación de partículas sólidas o agregados que tengan contaminantes mediante burbujas de gas. Este proceso es aplicable a soluciones concentradas y diluidas de metales y efluentes, cinéticamente es un proceso bastante rápido.

3.5 Biosorción de metales Pesados

El término “biosorción”, se utiliza para referirse a la captación de iones de metales por una biomasa viva o inactiva, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso de biosorción (Villanueva Huerta, 2007).

3.5.1 Tipos de biomasa utilizadas para biosorción de metales pesados

a) Biosorción de metales pesados con biomasa inactiva

La aplicación de este tipo de biomasa ofrece ciertos beneficios sobre las células vivas; por ejemplo, estas últimas son más sensibles a la concentración de iones metálicos, las variables ambientales y las condiciones de funcionamiento.

Este tipo de biomasa tiene la ventaja que se puede obtener fácilmente y a bajo costo a partir de fuentes industriales como subproducto industrial de desecho, además de que la biomasa se puede utilizar en varios ciclos y los metales

absorbidos pueden ser recuperados fácilmente, además es altamente útil para bio-adsorber metales en solución como mercurio, plomo, arsénico, cromo y zinc.

b) Biosorción de metales pesados con biomasa viva

La captura de metales pesados a través de microorganismos vivos depende de la edad del cultivo, composición del medio de crecimiento, pH de la solución de metal y la temperatura. Por lo general, la cinética de biosorción del metal es bifásica, con una fase inicial de captación rápida aproximadamente 90% en los primeros 10 minutos de incubación y con una fase lenta que puede tardar 4 horas o más. Se ha demostrado que hay células vivas capaces de remover eficientemente cobre, oro, zinc, cadmio, manganeso y cromo.

3.5.2 Mecanismos de captación de metales pesados

Los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva; por tal razón, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales. Los dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son:

- a) **Bio-acumulación:** Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación en la parte interna de las células de biomasa vivas.

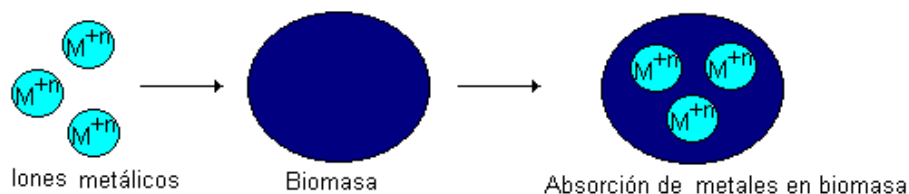


Figura 3.2: Bio-acumulación

Fuente: (Villanueva Huerta, 2007)

- b) **Bio-adsorción:** Basada en la adsorción de los iones por biomasa muerta tratada con sustancias químicas y sin tratar. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación y atracción electrostática.

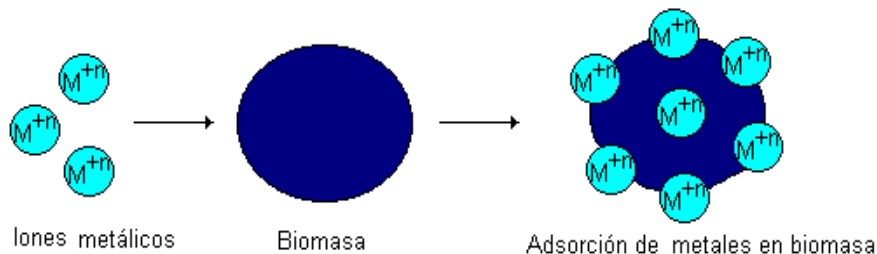


Figura 3.3: Bio-adsorción

Fuente: (Villanueva Huerta, 2007)

El uso de biomasa inactiva tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva, ya que en este último no es necesario adicionar nutrientes, el adsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación de metales es más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.

No obstante, lo anterior, se deben tener en cuenta los inconvenientes que este proceso conlleva tales como: una rápida saturación del sólido, alta sensibilidad hacia los cambios de pH, y el hecho que el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, entre otros (Pinzon Bedoya & Villamizar Vera, 2008).

Algunos de estos tipos de biomasa que adsorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales.

3.6 Variables que influyen en el proceso de adsorción de metales pesados

Influencia del pH en la adsorción

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos.

Según Acosta, et al., (2010) una baja en el pH causa la protonación de la superficie del adsorbente, lo que induce una fuerte atracción por los iones Cromo (VI) de la solución cargados negativamente, por lo que la bio-adsorción incrementa al aumentar la acidez de la solución. Sin embargo, cuando el pH aumenta, se incrementa la concentración de iones OH^- , induciendo cambios en la superficie del adsorbente, impidiendo la bio-adsorción de los iones Cromo (VI) cargados negativamente, lo cual disminuye la adsorción del metal a esos valores de pH.

Existen tres vías de influencia del pH en la adsorción del metal (Jaraba & Romero, 2012):

- a) El estado químico del sitio activo (aquel sitio de interacción entre el catión metálico y la superficie polar o cargada del adsorbente) podría cambiar con el valor del pH.
- b) Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración del carbón activo, podría dañar la estructura (carbón mas quitosano), creando pérdidas significativas de peso y el descenso de capacidad de absorción.
- c) La especiación (formación de nuevas especies) del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño.

Efecto de la dosis de Adsorbente en la adsorción

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se adsorbe, es decir a mayor cantidad de adsorbente, obtendremos una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de adsorbente y la concentración de metal, para un óptimo resultado de adsorción (Kuyucak & Volesky, 2008).

3.7 Mecanismo de adsorción del Cromo hexavalente

Según Jaraba & Romero, (2012), de acuerdo a diversos estudios realizados para diferentes especies de cromo en fase sólida y acuosa, se ha demostrado que el principal mecanismo de eliminación de Cr (VI) para distintos biomateriales fue la reacción de óxido-reducción de Cr (VI) a Cr (III).

Los biomateriales pueden remover el Cr (VI) del medio acuoso mediante dos mecanismos, el primero es el mecanismo de óxido reducción directo y el segundo es el mecanismo de óxido reducción indirecta, el cual se describe a continuación:

Mecanismo de óxido-reducción indirecto

Este mecanismo consta básicamente de tres pasos:

1. La unión del Cr (VI) a los grupos cargados positivamente, los cuales se encuentran en la superficie del biomaterial.
2. La reducción del Cr (VI) a Cr (III) por los grupos donadores de electrones adyacentes del biomaterial.
3. Liberación del Cr (III) reducido en la fase acuosa debido a la repulsión electrostática entre los grupos con carga positiva y el Cr (III), este último proceso se denomina elución o desorción.

Mecanismo oxido-reducción directo

La reducción de Cr (IV) a Cr (III) transcurre en la fase acuosa por contacto con los grupos dadores de electrones, cuyo potencial de oxidación es menor que el del Cr (IV). Los iones de Cr (III) resultantes permanecen en la disolución o forman complejos con los grupos de enlace próximos.

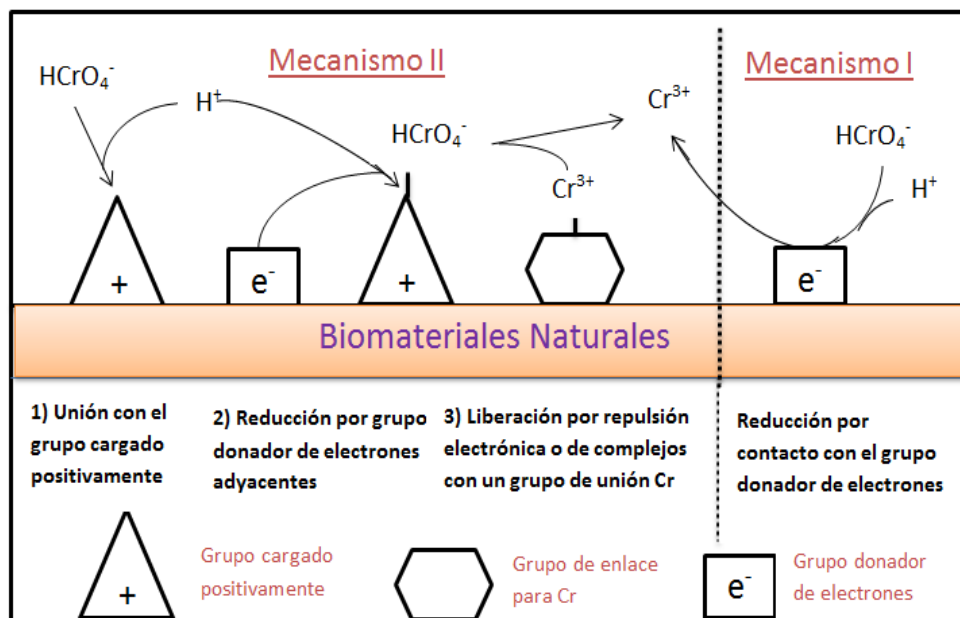


Figura 3.4: Mecanismo de adsorción del cromo hexavalente en fase acuosa.

Fuente: Park, D. 2007

3.8 Descripción del Proceso de adsorción en columnas de lecho fijo

La operación de adsorción en columnas de lecho fijo consiste en hacer fluir una solución contaminada con adsorbato a velocidad constante a través del lecho. En estas operaciones a medida que avanza el tiempo el adsorbato se va acumulando en el lecho de adsorción y por lo tanto el proceso se presenta en un estado estacionario (Serrano Lastre, 2004).

Al pasar el fluido con el adsorbato por la columna en forma descendente, la capa superior de adsorbente se satura y el fenómeno de transferencia de masa del adsorbato desde la solución hacia el adsorbente se hace de una manera efectiva en una zona relativamente estrecha llamada zona de adsorción (Z_A), en la cual los cambios de concentración se hacen significativos. A medida que transcurre el tiempo la zona de adsorción se desplaza a través del lecho como una onda que avanza hacia la parte inferior del mismo a velocidad constante generalmente más lenta que la velocidad del fluido.

Después de un tiempo la parte inferior de la zona de adsorción alcanza el fondo del lecho y la concentración del adsorbato en el efluente comienza a cambiar abruptamente. En este momento se dice que se ha alcanzado el punto de ruptura, a partir de este tiempo la contracción de adsorbato en el efluente de salida aumenta con rapidez, al pasar la zona de adsorción a través del fondo del lecho, hasta alcanzar aproximadamente el mismo valor de la entrada del lecho.

Se denomina punto de ruptura al valor máximo en la concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura para cada

una de las condiciones de operación de la columna. El tiempo de ruptura se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración del adsorbato llegue a su concentración más baja con respecto a la concentración inicial (Castellar Ortega , et al., 2013).

El comportamiento de los adsorbentes de lecho fijo se basa en la construcción de las curvas de ruptura, ya que a partir de estas es posible obtener una descripción de la velocidad de la transferencia de masa del adsorbato al adsorbente, la curva está en función de las dimensiones del adsorbedor, de las condiciones de operación y de las concentraciones de equilibrio del adsorbato en las dos fases.

Generalmente un lecho fijo se opera hasta el punto de ruptura el cual decrece al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementar el flujo del fluido a través del lecho y al aumentar el contenido inicial de adsorbato en la alimentación (Serrano Lastre, 2004).

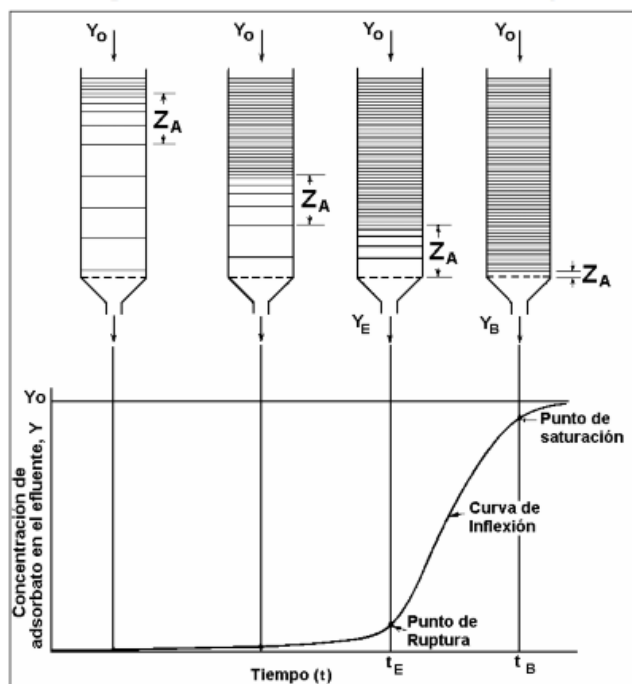


Figura 3.5: Proceso de adsorción en un lecho fijo

Fuente: (Serrano Lastre, 2004)

3.8.1 Porosidad total del lecho de biomasa

El lecho de biomasa de cascara de tamarindo como material bio-adsorbente posee una porosidad total, la cual es una propiedad característica de dichos adsorbentes, esta se determina a partir de la densidad de partícula y la densidad de conjunto.

- a) **Densidad de partícula (ρ_p):** Es el cociente entre la masa de sólido y el volumen de la partícula (sólido más poros).

b) **Densidad de Conjunto (ρ_c):** relación entre el peso de una muestra (biomasa) y su volumen de conjunto (incluye el volumen de la parte sólida, los huecos accesibles e inaccesibles de los granos y los huecos entre los granos y el recipiente que contiene la biomasa).

3.8.2 Capacidad de adsorción del lecho de biomasa de tamarindo

La capacidad de adsorción de la biomasa se puede determinar por medio de la curva de ruptura, ya que esta muestra el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista del metal que es posible retener. A partir de la curva de ruptura se puede determinar la cantidad total del cromo hexavalente retenido o capacidad máxima de la columna q , (mg) por medio de la ecuación 3.2:

$$q = \frac{Q}{1000} C_o (t - 0) \quad (3.2)$$

Donde Q , corresponde al caudal (mL/min).

La cantidad total de metal que pasa por la columna m_{Cr} puede calcularse por la siguiente ecuación:

$$m_{Cr} = \frac{C_o Q t}{1000} \quad (3.3)$$

El porcentaje total de metal retenido durante la operación total de la columna se puede obtener por medio de la ecuación 3.4:

$$\%R = \frac{q}{m_{Cr}} * 100 \quad (3.4)$$

Al igual que en los procesos discontinuos, los estudios de equilibrio de una columna requieren del conocimiento de la capacidad de biosorción q_e (mg de metal adsorbido/g de biosorbente), la cual se puede calcular por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q}{m} \quad (3.5)$$

Donde m es la masa biomasa (g).

3.8.3 Modelos matemáticos para diseño de columnas de adsorción de lecho fijo.

3.8.3.1 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo. Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la biosorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase (Wang, et al., 2015).

El modelo de Thomas es representado por la ecuación 3.6.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_{em}}{Q} - K_{Th}C_o t\right)} \quad (3.6)$$

Donde K_{Th} es la constante de velocidad de Thomas (mL/min*mg) y q_e es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g).

3.8.3.2 Modelo BDST

El Modelo Bed Depth Service Time (BDST), es un modelo matemático utilizado para hacer una descripción cuantitativa con base en las leyes y principios generales aplicados a las unidades de interés (Castellar Ortega , et al., 2013). Este modelo desarrollado por Hutchins (1973), ha sido muy utilizado para el análisis de datos obtenidos en pruebas realizadas en columnas de adsorción y se describe mediante la ecuación 3.7.

$$\frac{C}{C_o} = \exp\left(KC_o t - \frac{KN_oZ}{U_o}\right) \quad (3.7)$$

Donde t , K , C , N , U y Z corresponden a: el tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura (min), la constante de velocidad de adsorción (L/mg*min), concentración (mg/L), la capacidad dinámica del lecho (mg/L), la velocidad de flujo lineal (cm/min) definida como la razón entre el flujo volumétrico (mL/min) y el área de sección transversal de la columna (cm²) y altura del lecho (cm) respectivamente. El subíndice o corresponde a inicial.

En la aplicación de este modelo no se toma en cuenta la transferencia de masa intraparticular y la resistencia de partícula externa, de tal forma que el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente directamente, además se supone que la zona de adsorción se mueve a velocidad constante a lo largo de la columna y por lo tanto la capacidad de adsorción del lecho N , permanece constante (Serrano Lastre, 2004).

3.9 Biomosas utilizadas para la remoción del Cromo hexavalente

Entre los materiales utilizados para la bio-adsorción de cromo se tienen: la soja, el aserrín de arce, la cáscara de bengala, la cáscara de maní, las agujas de pino, la corteza de pino, las hojas de roble, la paja de arroz y su cáscara, biomasa de hongos de *Rhizopus*, las algas marinas, biomasa de *Ecklonia*, *Sargassum* y *Enteromorpha*, el carbón activado a partir de un material lignocelulósico por tratamiento térmico, salvado de trigo, hojas de café, hojas de la *Talinum triangulare*, semilla de *Annonasquamosa*. (Jaraba & Romero, 2012).

Según Acosta, et al., (2010) se han realizado estudios donde se demuestra que la cascara de tamarindo es una biomasa con alta capacidad de remoción de cromo hexavalente.

3.9.1 Generalidades del tamarindo

Es un árbol de gran tamaño, conocido comúnmente como tamarindo (*Tamarindus indica* L); nativo de las sabanas secas de África tropical, se ha plantado y naturalizado extensamente en las regiones tropicales y subtropicales, de Asia, Oceanía, América Central, el Caribe, la región norte de América del Sur y en México (Carrera Escudero, 2008). Pertenecce a la familia de las leguminosas. Tamarindo deriva del árabe tamaré (dátil), e hindi (indio), que significa datil de la india (Dalziel, 1937).

Su fruto es una vaina indehisciente (permanece cerrada cuando madura), oblonga o linear algo comprimida lateralmente y comúnmente curvada, con una capa externa (epicarpio), café canela o café grisáceo, al madurar su capa crustáceo seca y escamosa es quebradiza pudiendo persistir las vainas en el árbol por varios meses (Carrera Escudero, 2008).

La pulpa es la parte comestible del fruto, de color café, consistencia firme, de sabor agri dulce con alto contenido de ácido, conforma una capa mediana (mesocarpio) pulposa combinada con fibras y una capa coriácea interna (endocarpio) entre las semillas. La vaina mide de 1,7 a 15 cm de largo, por 2 a 3,5 cm de ancho, y 1,5 cm de espesor, conteniendo de 1 a 12 semillas (Carrera Escudero, 2008).

La cáscara de tamarindo presenta en su composición química carbohidratos totales, proteínas, fibra dietética, fibra insoluble, hemicelulosa, celulosa, lignina, fibra soluble y pectina, siendo el de mayor porcentaje la fibra dietética total como se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Composición química de la cáscara de tamarindo

Compuestos			% (p/p)
Carbohidratos totales			16
Proteína			2
Fibra dietética total	Fibra insoluble	Hemicelulosa	24
		Celulosa	28
		Lignina	30
	Fibra soluble	Pectina	1

Fuente: (Aguilar Avila, 2010)

3.9.1.1 Propiedades bio-adsorbentes de la cascara de tamarindo

La cascara del tamarindo es rica en fibra y taninos, sustancias que neutralizan a los compuestos responsables del envejecimiento y la formación de células cancerosas por los antioxidantes que posee (Pierola, 2012).

Según Eggs & García (2011), las paredes celulares de todos los materiales bio-adsorbentes contienen polisacáridos y lípidos, y por lo tanto, numerosos grupos funcionales capaces de unir metales pesados en la superficie. Entre los grupos

funcionales presentes se encuentran los grupos amino, carboxílicos, hidroxilos, fosfatos y tioles, que difieren en su afinidad y especificidad para unirse a los distintos iones metálicos.

No obstante, su identificación, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales en el material bio-adsorbente puede ser diferente dependiendo de la especie, la textura (joven o vieja), el período estival, la zona geográfica, etc. La presencia de compuestos tales como: celulosa, hemicelulosa, lignina y proteínas favorecen los sitios de unión capaces de retener metales.

3.9.1.2 Compuestos poliméricos de la cascara de tamarindo

a) Proteínas: Las proteínas son macromoléculas constituidas a partir de aminoácidos que desempeñan funciones diversas en los seres vivos. Se encuentran en gran cantidad en cualquier tipo de organismo. Los aminoácidos son moléculas de bajo peso molecular con una parte común, la agrupación de alfa-amino-carboxilo y otra variable.

El contenido proteínico puede determinarse por medio de diversos métodos. La forma más habitual es su cuantificación de forma indirecta y aproximada, bien a partir del contenido en nitrógeno de la muestra, o bien deduciendo su cantidad a partir del contenido de uno o dos aminoácidos particulares que conforman la proteína, fáciles de identificar y de cuantificar por su reactividad química específica (García Martínez & Fernández Segovia, 2002).

Sin embargo, el método más utilizado durante años es el método Kjeldahl, el cual determina la cantidad de nitrógeno total en una muestra, se considera que este nitrógeno está en forma proteica, por tal razón se denomina proteína bruta o proteína total a la obtenida por este método.

b) Hemicelulosa: Las hemicelulosas son polisacáridos que, excluyendo la celulosa, constituyen las paredes celulares de las plantas y se pueden extraer con soluciones alcalinas diluidas. Las hemicelulosas forman aproximadamente una tercera parte de los carbohidratos en las partes maderosas de las plantas. La estructura química de las hemicelulosas consiste de cadenas largas con una gran variedad de pentosas, hexosas, y sus correspondientes ácidos úronicos.

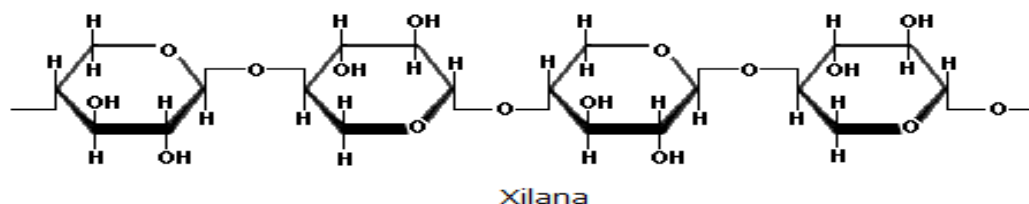


Figura 3.6: Fórmula química de la hemicelulosa.

Fuente: Op. Cit. Pág. 36

Fibra Detergente Neutro (FDN)

La fracción de FDN incluye celulosa, hemicelulosa y lignina como los componentes principales. Este tipo de método ha sufrido varias modificaciones entre las cuales las más relevantes, incluyen el uso de sulfito de sodio para reducir la contaminación con nitrógeno y el uso de amilasa termoestable para remover el almidón. La fracción FDN de los alimentos mide la cantidad total de fibra y cuantifica diferencias entre los alimentos, de una forma más racional en comparación con otras fracciones de fibras (Baena & Garcia , 2012)

Fibra Detergente Acido (FDA)

Esta fracción de los alimentos incluye celulosa y lignina como componentes primarios además de cantidades variables de otros compuestos, por ellos se considera importante que la determinación de FDA se haga sobre el residuo de FDN, es decir en forma secuencial, ya que los valores de FDA pueden estar sobre estimados, debido a la presencia de residuos como pectinas y otros compuestos que son solubilizados en la FDN, pero no en la FDA.

El método FDA puede ser usado como un paso preparatorio para la determinación de lignina y celulosa. El residuo detergente ácido es generalmente más bajo en proteínas que el residuo de detergente neutro, de la diferencia de estos residuos se puede estimar la cantidad de hemicelulosa (Baena & Garcia , 2012)

c) Celulosa: La celulosa es un polímero con cadenas largas sin ramificaciones de β -D-Glucosa y se distingue del almidón por tener grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ alternando por arriba y por debajo del plano de la molécula. La ausencia de cadenas laterales permite a las moléculas de celulosa acercarse unas a otras para formar estructuras rígidas.

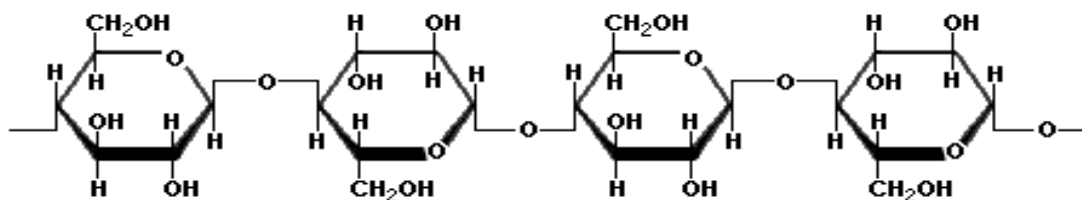


Figura 3.7: Fórmula química de la celulosa

Fuente: Méndez K., 2008

d) Lignina: es un polímero componentes de las paredes celulares que suministra rigidez y soporte estructural a las plantas, y que no puede ser digerido por las enzimas del animal ni por el ser humano (Taiz & Zeiger, 2008).

La lignina y la celulosa contienen varios grupos funcionales polares, entre los que se encuentran los grupos carboxilo y los fenólicos, los cuales se han asociados directamente a la biosorción de metales. Estos componentes poliméricos también pueden contener otros grupos funcionales polares como alcoholes, aldehídos y cetonas, y todos ellos tienen la habilidad de unir metales pesados por sustitución de

iones hidrogeno o por donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los metales en solución (Aguilar Avila, 2010).

3.10 Regeneración de la Biomasa

El empleo de adsorbentes para la remoción del cromo de las aguas tratadas de tenerías, requiere además del estudio acerca de la capacidad de remoción de cromo por el material, un análisis acerca de la regeneración del mismo. En el proceso de regeneración de la biomasa, se incluye también la recuperación del metal adsorbido (desorción de cromo).

Según Apolaca, et al. (2007), en un estudio realizado para la regeneración de biomasa se seleccionó un ácido inorgánico (HCl) para el cual se ensayó a distintas concentraciones, sin embargo, se obtuvo un mejor resultado a una concentración de 0,10 M.

Durante los ciclos de adsorción-regeneración se observa que este ácido proporcionaba buenos resultados de regeneración, sin embargo, inutilizaba los adsorbentes para un segundo proceso de adsorción. Por tal, se incluyó en el proceso de regeneración un tratamiento con compuestos amoniacales (NH_4OH), como paso previo a la realización de las subsiguientes adsorciones (Apolaca, et al., 2007).

IV. METODOLOGÍA

4.1 Obtención de la Biomasa

La cascara de tamarindo utilizada como medio bio-adsorbente para este estudio proviene de los frutos recolectados entre los meses de enero y febrero del año 2015, cultivados en la comarca Las Flores en el departamento de Masaya, Nicaragua. (Ver figura 4.1)

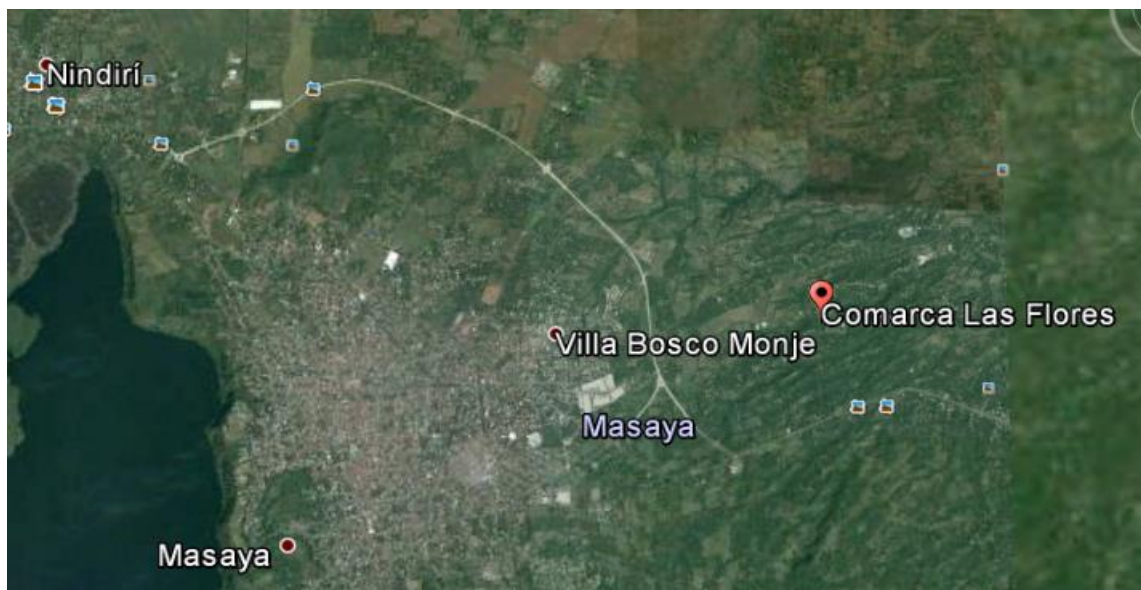


Figura 4.1: Ubicación de la comarca Las Flores, Masaya

Fuente: Google Earth

El material bio-adsorbente se recolectó manualmente y se depositó en bolsas plásticas, posteriormente se llevó al Laboratorio de Operaciones Unitarias, donde se realizó su respectiva preparación para caracterizarla y realizar los experimentos de bio-sorción.

4.1.1 Preparación de la Biomasa

Para la determinación de los componentes adsorbentes en el material se realizó una preparación previa de la misma, esto con el fin de retirar impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de adsorción, para esto fue necesario someterla a través de las etapas que se describen a continuación, las cuales permitieron la adecuación y el tratamiento de la biomasa residual.

Selección: En esta operación se tomó en cuenta como requisito indispensable el mejor estado de la biomasa, para evitar su pronta descomposición y garantizar una operación de secado del material en condiciones adecuadas (ver anexo A, Figura A.1 (a)). La selección de la materia prima se realizó de forma manual, en las instalaciones del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química.

Limpieza: El material vegetal se sometió a un lavado con agua destilada durante un periodo de 72 horas, agitándose tres veces al día y se le realizó cambios de agua cada 12 horas, este proceso se realizó con el fin de eliminar impurezas y compuestos solubles (ver anexo A, Figura A.1 (b)).

Secado: Una vez limpia las cáscaras de tamarindo, se sometió a un proceso de secado, utilizando un horno marca Termostatic Oven modelo M710, a una temperatura de 80°C durante 12 h hasta obtener un peso constante del material bio-adsorbente (ver anexo A, Figura A.2).

Reducción de tamaño: Para reducir el tamaño del material bio-adsorbente, se utilizó un molino de mano, marca HAIS MUHLE (ver anexo A, Figura A.3).

Tamizado: Este proceso se realizó para lograr la separación del tamaño de partícula requerido, el cual es de 500-300 μm , se utilizó un tamiz marca W.S. Tyler modelo RX-29 (ver anexo A, Figura A.4), ubicado en las instalaciones del Laboratorio de Operaciones Unitarias.

Almacenamiento: La biomasa ya preparada se guardó en bolsas negras en donde permaneció hasta el momento de su uso.

4.2 Análisis de la Biomasa

La cáscara de tamarindo se analizó principalmente para conocer el contenido de celulosa, lignina y proteína, ya que estos componentes son los que favorecen el efecto bio-adsorbente de la biomasa.

4.2.1 Determinación de proteína en la biomasa

La determinación de la proteína se realizó en el Laboratorio de Alimentos (LABAL) mediante el método Kjendahl, de este método se obtuvo el resultado de equivalentes de nitrógeno recogido y el porcentaje de nitrógeno en la muestra. Para el cálculo de la cantidad de proteína se multiplicó el % de nitrógeno por un factor de conversión tabulado por cada grupo de alimentos utilizando la ecuación 4.1.

$$X_p = C_N * \text{Factor} \quad (4.1)$$

Donde X y C corresponden a contenido y concentración (% p/p), y los subíndices p y N representan a las proteínas y nitrógeno, respectivamente.

4.2.2 Determinación de la lignina en la biomasa

Primeramente, se determinó la fibra detergente ácida (FDA) que incluye a la celulosa y lignina como componentes primarios. Para esto, inicialmente se tomó un balón de 250 mL y se adicionó 1 g de la biomasa y 100 mL de detergente ácido al 2% (bromuro de acetiltrimetil amonio en H_2SO_4 1N), se llevó a reflujo en un baño maría a 60°C durante 1 hora y 30 minutos (ver anexo A, Figura A.5).

Posteriormente, se dejó reposar a temperatura ambiente, se filtró mediante la utilización de un kit de filtración al vacío. La fibra se secó en un horno a 105°C por 24 horas y se llevó a peso constante. Para la determinación del contenido de FDA se utilizó la ecuación 4.2:

$$X_{FDA} = \frac{m_{FDA}}{m_B} * 100 \quad (4.2)$$

Donde los subíndices FDA y B corresponden a la fibra detergente acida y biomasa, respectivamente.

La lignina se determinó a partir de la fibra detergente acida, primeramente, se pesó 0,5 g de la misma y se adiciono en un beaker, se le agrego 30 mL de H₂SO₄ al 72%. La solución resultante se diluyo con agua destilada hasta un volumen de 1 L y se filtró al vacío sobre un papel Whatman N° 40, el filtrado se lavó dos veces con 10 ml de agua destilada, luego se secó en un horno a 105°C por 24 horas.

La muestra obtenida se llevó a peso constante y se conservó en el desecador para su realizarle un análisis de cenizas a 550°C por 15 min (Baena & Garcia , 2012).

El contenido de lignina se calculó con la ecuación 4.3:

$$X_L = \left(\frac{m_{RT} - m_Z}{m_B} \right) * 100 \quad (4.3)$$

Donde los subíndices L, RT y z corresponden a lignina, residuo tratado y cenizas, respectivamente.

4.2.3 Determinación de celulosa en la biomasa

La determinación de la celulosa se realizó por diferencia del contenido de la FDA menos el contenido de lignina, por medio de la ecuación 4.4:

$$X_{CL} = X_{FDA} - X_L \quad (4.4)$$

Donde el subíndice CL corresponde a la celulosa.

4.3 Obtención del agua con contenido de cromo hexavalente, mediante la implementación del proceso de curtido de la piel de pescado

El agua residual se obtuvo del proceso de curtido de la piel de pescado; las pieles se trajeron del mercado municipal Ernesto Fernández de la ciudad de Masaya departamento de Masaya, en donde los comerciantes utilizan únicamente el filete y dicha piel queda como desperdicio.

Las pieles fueron conservadas en un termo con hielo hasta el momento que fueron procesadas. El proceso de curtiembre implementado se detalla a continuación:

4.3.1 Preparación de las pieles

Primeramente, se pesaron las pieles para obtener la masa inicial, luego se descamaron con la mayor precaución posible para evitar romperlas o dañarlas, y se descarnaron para eliminar restos de carne (ver anexo A, Figura A.6 (a)). Posteriormente se lavaron con abundante agua para retirar la suciedad que estas tenían adheridas.

Las pieles limpias fueron cubiertas con una capa fina de sal gruesa (ver anexo A, Figura A.6 (b)), con el fin de retirar la humedad y provocar hinchamiento de las mismas. Este proceso tuvo una duración de 72 horas.

Una vez concluido con el proceso de salado se procedió a retirar completamente la sal con abundante agua. Las pieles se introdujeron en una solución de ácido clorhídrico al 1%, durante un tiempo de 60 min, para lograr el piquelado de estas.

4.3.2 Curtido al cromo

Las pieles piqueladas se introdujeron en una solución de sulfato de cromo al 10% del peso de las pieles (ver anexo A, Figura A.6 (c)). Estas permanecieron allí durante un periodo de 3 días, agitándolas manualmente 3 veces al día por un periodo de 15 min.

En esta etapa el pH osciló en el rango de 2,0 a 2,8. Cuando el pH aumento exageradamente el rango propuesto y las pieles cambiaron olor, color y aspecto a uno más firme, nos indicó que ya estaban listas para ser retiradas.

4.3.3 Recolección del agua residual y determinación de concentración de Cromo hexavalente

El agua residual se recolectó al finalizar la etapa de Curtido al Cromo, y se almaceno en refrigeración, en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Se determinó la concentración de cromo hexavalente por medio del método estándar para el análisis colorimétrico de cromo (3500-Cr), detallado en la Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI, (2001).

Para la determinación del cromo hexavalente se llevó acabo el siguiente procedimiento:

Obtención de la curva de calibración: Se prepararon soluciones estándares de cromo hexavalente siguiendo el siguiente procedimiento:

- 1) Primeramente, se preparó una solución madre de cromo disolviendo 141,4 mg de cromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) con agua destilada en un balón de 100 mL, (1 mL de esta solución preparada es igual a 500 μg Cr); luego se preparó la solución estándar de cromo diluyendo con agua destilada 1 mL

de la solución madre antes preparada, en un balón de 100 mL, (1 mL de esta solución preparada es igual a 5 µg Cr).

- 2) Se preparó una solución de difenilcarbazida disolviendo 250 mL de 1,5-difenilcarbazida (1,5-difenilcarbohidrazida) en 50 mL de acetona, se almacenó en un envase ámbar para su posterior uso.
- 3) Se agregaron volúmenes de solución estándar de cromo (5 µg/mL) en un rango de 2.00 a 20.0 mL (2, 5, 10, 15 y 20 mL) para lograr estándares (o patrones) de 10 a 100 µg (10, 25, 50, 75 y 100 µg) de Cr, dentro de balones de 100 mL los cuales se diluyeron con agua destilada.
- 4) Las soluciones estándares (o patrones) actualmente preparadas se agregaron en Erlenmeyer de 250 mL, y se adiciono 0,25 mL (5 gotas) de H₃PO₄ (98%) para desarrollo de color rosado.
- 5) Posteriormente se agregó H₂SO₄ al 50% para ajustar el pH de la solución hasta alcanzar un valor de $1,0 \pm 0,3$.
- 6) Luego se agregaron 2,0 mL de solución de difenilcarbazida preparada previamente y se dejó reposar de 5 a 10 minutos, para que se desarrollara totalmente el color rosado intenso.
- 7) Se transfirió una porción adecuada a una celda de paso de luz de 1-cm y se midió la absorbancia a 540 nm, usando agua grado reactivo como referencia.
- 8) Se corrigió la lectura de absorbancia de la muestra, sustrayendo la lectura de la absorbancia de un blanco elaborado con este mismo método (3500-Cr) Con la absorbancia corregida, se obtuvo la concentración del Cr hexavalente presente en la solución mg/L.

4.4 Experimentación en la columna de adsorción con el agua residual

4.4.1 Determinación de la porosidad total del lecho de biomasa

La porosidad total del lecho de la biomasa se determinó siguiendo la técnica empleada por Arévalo Avilés, (2005), esta se calculó a partir de la densidad de conjunto y la densidad de partícula.

4.4.1.1 Determinación de la densidad de conjunto del lecho de biomasa

Para obtener la densidad de conjunto se midió el volumen de la biomasa mediante la utilización de una probeta de 50 mL, se realizaron tres mediciones de volúmenes de la biomasa seca, siendo estos 30, 40 y 50 mL respectivamente (ver anexo A, Figura A.7 (a)). Posteriormente, se pesaron cada uno de las muestras de

biomasa en una balanza analítica y se calculó la densidad de conjunto de la biomasa para cada medición aplicando la ecuación 4.5:

$$D_B = \frac{m_{BS}}{V_B} \quad (4.5)$$

Donde D es la densidad de conjunto (g/mL) y el subíndice BS es la biomasa seca.

Luego se procedió a calcular una media con todos los resultados obtenidos y se consideró como el valor de la densidad de conjunto de la biomasa.

4.4.1.2 Determinación de la densidad de partícula del lecho de biomasa

La densidad de partícula se determinó aplicando el método del picnómetro, el cual consiste en lo siguiente:

- Primeramente, se pesaron cada uno de los picnómetros vacíos, luego se le adiciono a cada uno 1 g de biomasa y se pesaron.
- El picnómetro conteniendo la biomasa se rellenó lentamente con agua hasta la mitad del volumen y se agito (ver anexo A, Figura A.7 (b))
- La mezcla de la biomasa más agua se dejó en reposo por 1 hora para sedimentar la biomasa, posteriormente se procedió a completar el volumen del picnómetro, se tapó y se pesó nuevamente.

La densidad de partícula se calculó con la ecuación 4.6:

$$d_B = \frac{(m_{pi+B} - m_{pi})}{\left[V_P - \left(\frac{m_{pi+B+w} - m_{pi+B}}{\rho_w} \right) \right]} \quad (4.6)$$

Donde d es la densidad de partícula (g/mL), y los subíndices pi , $pi+B$, y $pi+B+w$ son picnómetro, picnómetro más biomasa, y picnómetro más biomasa y el contenido de agua, respectivamente.

Una vez obtenidas la densidad de partícula y la densidad de conjunto se procedió a calcular la porosidad total de la biomasa con la ecuación 4.7.

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{D_B}{d_B} \quad (4.7)$$

Donde ε es la porosidad total (-).

4.4.2 Montaje de la columna de adsorción

La columna usada para la adsorción del cromo se construyó a partir de dos probeta de vidrio graduada de 250 mL con un diámetro interno de 2,8 cm, diámetro externo de 3,1 cm y una altura de 33,5 cm. A las probetas se les retiro la

parte inferior (base) y superior; posteriormente estas se unieron para formar la columna, en la parte inferior de ésta se colocó un filtro de soporte para el material bio-adsorbente (biomasa) y esta se sujetó mediante un soporte universal (ver anexo A, Figura 8).

El agua residual se depositó en un beaker de 2000 mL y se transportó con una bomba peristáltica con un caudal entre 24 y 26 mL/min, hacia la columna de adsorción como se muestra en la Figura 4.2.

El caudal suministrado a la columna osciló en un rango de 24 y 26 mL/min, se realizaron pruebas en la columnas con tres alturas distintas de lecho 10, 15 y 20 cm.

Tabla 4.1: Especificaciones de la columna de adsorción

Altura columna	Diámetro interno (D_i)	Diámetro externo (D_e)
33,5 cm	2,8 cm	3,1 cm

4.4.3 Remoción de cromo hexavalente con biomasa de tamarindo en la columna de adsorción

En la columna se trabajó en un rango de pH de 2-3 y a temperatura entre 25-26 °C (Acosta, et al., 2010). A la salida de la columna se tomaron alícuotas en intervalos de tiempo de 5 minutos durante el tiempo de trabajo de la columna, en cada toma se recolectaron 10 ml del agua residual en probetas pequeñas, posteriormente se determinó la concentración de cromo hexavalente de estas muestras siguiendo el proceso descrito en el acápite 4.3.3.

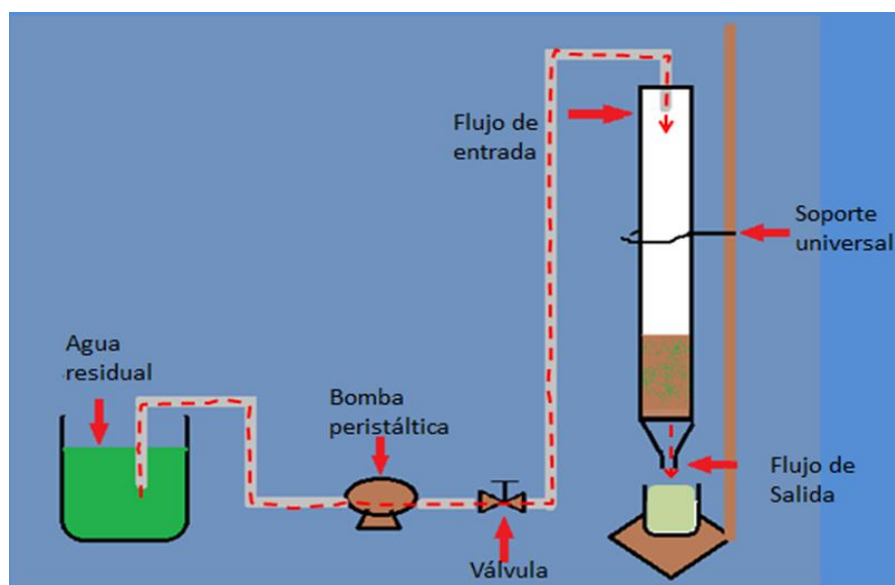


Figura 4.2: Esquema de la columna de adsorción de cromo hexavalente

En la tabla 4.2 se presentan las condiciones de operación para cada uno de los experimentos que se realizaron (estos se realizaron por duplicado por cada altura del lecho). Una vez realizada la experimentación, se elaboró la curva de saturación de cada una de los experimentos en columna graficando C_{cr} (mg/L) contra t .

Tabla 4.2: Condiciones de operación de la columna de adsorción

Experimentos	pH	Altura del lecho, Z (cm)	Masa del lecho, m (g)	Co Cr^{6+} (mg/L)	No. de experimentos	Caudal, Q (mL/min)
A ₁	2-3	10	32	2,76	2	24-26
A ₂		10	32	1,81	1	
A ₃		10	32	1,45	1	
A ₄		15	45	2,76	2	
A ₅		20	68	2,76	2	

4.4.4 Determinación de parámetros de diseño para columnas de lecho fijo

La capacidad de adsorción se determinó tanto; a partir de la curva de ruptura experimental, y mediante ajustes con los modelos de Thomas y BDST, también se determinó el porcentaje de retención de cromo hexavalente durante el tiempo de experimentación, por medio de las ecuaciones descritas en el acápite 3.8.2.

4.4.4.1 Ajustes de los datos experimentales con el modelo de Thomas y modelo BDST.

Estos modelos relacionan la concentración adimensional C/Co con el tiempo de operación de la columna, mediante dos parámetros: el coeficiente de transferencia de masa (K) y la constante dinámica de adsorción (No) para el modelo BDST; la constante de velocidad de Thomas (K_{Th}) y la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) para el modelo de Thomas.

Los parámetros de estos dos modelos se calcularon a partir de las curvas de ruptura para cada una de las diferentes alturas de lecho y concentración, tomando en cuenta el siguiente procedimiento:

- 1) Primeramente, se graficó C/Co contra tiempo para los experimentos A₁, A₄ y A₅, a diferentes altura de lecho con una concentración de 2,76 mg/L; y otra grafica para los experimentos A₁ y A₂ con una altura de lecho de 10 cm y concentraciones distintas.
- 2) Posteriormente se realizó un ajuste de los datos experimentales con los dos modelos por separado y se le dieron valores iniciales a cada uno de los parámetros de cada modelo para obtener los parámetros K , No , K_{th} y q_e , por medio del algoritmo de cálculo Lavenberg-Marquedt (LM).

El algoritmo de cálculo LM es iterativo y consiste en minimizar la suma de cuadrados de los errores; el error es la diferencia entre el valor actual de la variable dependiente y el valor calculado de esta variable en la expresión del modelo, y brinda además la varianza, el R^2 , la desviación estándar y los valores correspondientes al 95% de confianza. El ajuste de ambos modelos se realizó haciendo uso del software Polymath 6.0.

- 3) El ajuste del modelo de Thomas se realizó mediante su forma no linealizada expresada en la ecuación 3.5.
- 4) Para el ajuste del modelo BDST se utilizó la forma no linealizada expresada por la ecuación 3.6.

4.5 Regeneración de la biomasa contenida en columna de adsorción.

Para la regeneración de la columna se utilizó un lecho con una masa de 10 g, una altura de 4 cm y un caudal de 25 mL/min.

La regeneración de la biomasa de tamarindo contenida en la columna se realizó en dos pasos: el primero consistió en la desorción del cromo hexavalente con ácido clorhídrico y el segundo consistió en reactivar los sitios activos de la biomasa con hidróxido de amonio.

4.5.1 Desorción de Cromo con ácido

La desorción del cromo se realizó haciendo pasar 1000 mL de una solución de ácido clorhídrico (HCl) a una concentración de 0,1M, como un paso previo a la regeneración de la biomasa. El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

Se hizo pasar la solución de HCl 0,1M a través de la columna, el volumen de solución a usar estuvo en función de la masa del lecho, y para ello se utilizó 100 mL de solución por cada gr del lecho; posteriormente, se tomaron muestras a la salida de la columna para determinar su concentración de cromo hexavalente.

4.5.2 Reactivación de sitios activos

Una vez realizado el primer paso de la regeneración, que es la recuperación del cromo, se dio un tratamiento utilizando una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) 0,1N, la cual se hizo pasar a través de la columna. El volumen de hidróxido de amonio utilizado en este proceso también fue en función de la masa del lecho. Por lo tanto, el volumen de esta solución fue de 1000 mL (100 mL de hidróxido de amonio por cada gramo de biomasa).

Al finalizar el proceso de regeneración se repitió el mismo procedimiento mencionado en el acápite 4.5.2 y se realizó nuevamente la curva de adsorción para la columna regenerada.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Preparación de la Biomasa

La cantidad de cáscara de tamarindo usada para este trabajo fue de 2.812 g como peso bruto. En la figura 5.1 se muestran los resultados del balance de masa realizado a cada una de las etapas de: selección, limpieza, secado molienda y tamizado requeridos para la preparación de la biomasa.

Durante la selección de las cascaras de tamarindo se obtuvo una pérdida de residuos del 11,3%, mientras que durante el secado se perdió humedad el 38,6% con respecto al peso de la biomasa limpia, por ultimo durante la molienda y el tamizado hubo una pérdida de biomasa del 0,15% y 0,20% respectivamente, obteniéndose así 1521,02 g de biomasa equivalente al 54,09 % de la cascara de tamarindo entrante.

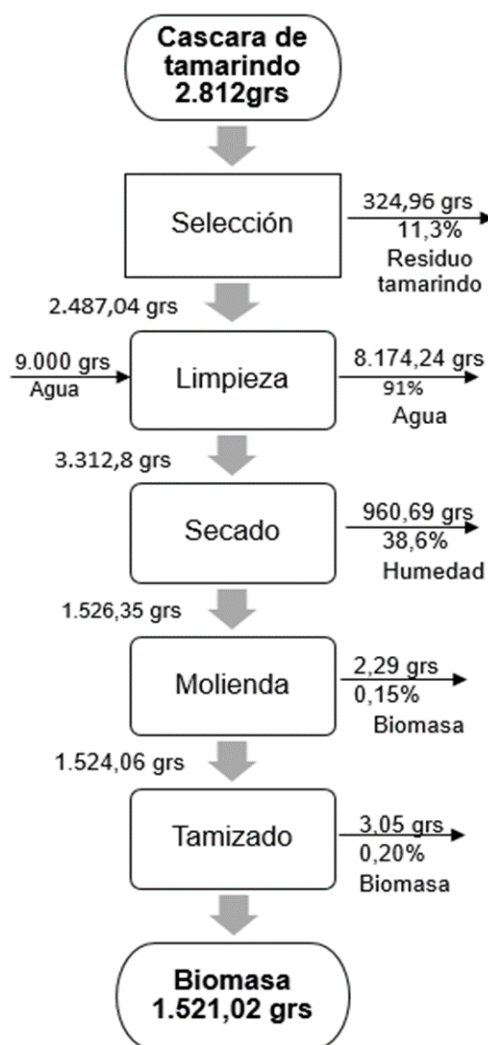


Figura 5.1: Balance de masa del proceso de preparación de la biomasa de tamarindo.

La biomasa obtenida después del tamizado fue de 1521,02 g, y se obtuvieron tres tamaños de partícula de la biomasa: el tamaño de partícula definida para lecho de la columna que fue entre 500-300 μm obteniéndose una masa de 636 g y la biomasa de partículas >500 y <300 μm se obtuvo una pérdida de 885,02 g.

5.2 Componentes absorbentes de la biomasa tamarindo

Según los resultados de la tabla 5.1 demuestran que la biomasa de la cascara de tamarindo tiene un alto porcentaje de proteína (ver anexo B, Tabla B.1), lignina y celulosa, siendo esto un indicador con capacidad de bio-adsorción, ya que estos favorecen los sitios de unión capaces de retener metales. Debido a que la lignina y la celulosa contienen varios grupos funcionales polares, entre los que se encuentran los grupos carboxilo y los fenólicos, los cuales se han asociado directamente a la biosorción de metales.

Además, según Aguilar Avila (2010), la proteína, lignina y celulosa también pueden contener otros grupos funcionales polares como alcoholes, aldehídos y cetonas, todos ellos tienen la habilidad de unir metales pesados por sustitución de iones hidrógeno o por donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los metales en solución.

Tabla 5.1: Componentes adsorbentes de la biomasa tamarindo

Componente	Concentración (% p/p)
Proteína	4
Lignina	29
Celulosa	23

5.3 Agua residual con contenido de cromo hexavalente

En la Tabla 5.2 se muestran el peso de las pieles, el volumen de ácido clorhídrico, la masa de cromo y el volumen de agua total; así como el volumen que se utilizó en las diferentes curtimbres que se realizaron.

Tabla 5.2: Balance en el proceso de curtido al cromo

P ₁ de pieles (kg)	P ₂ de pieles (kg)	Vol. HCl 1% (L)	Masa de Cr (kg)	Vol. agua (L)
17,926	11,652	46,870	1,165	75,870

Donde P₁ y P₂ corresponde al peso de pieles con escamas y peso después del descamado respectivamente.

5.4 Curva de calibración para la medición de cromo hexavalente

En la figura 5.2 se muestra la curva de calibración usada por el equipo de medición, y la ecuación para la determinación de concentración de cromo hexavalente; se presenta que esta tiene un ajuste con R^2 de 0,9933, lo cual indica confiabilidad y seguridad al momento de aplicar el método de análisis.

Para que la curva de calibración de un resultado confiable el R^2 debe ser lo más cercano a la unidad 0.9999, el grafico muestra un R^2 de 0,9933 debido a que el punto No.4 se encuentra fuera de la recta, sin embargo, el resultado es aceptable según la ley de Lamber-Beer.

$$C_{Cr} = mA + I \quad (5.1)$$

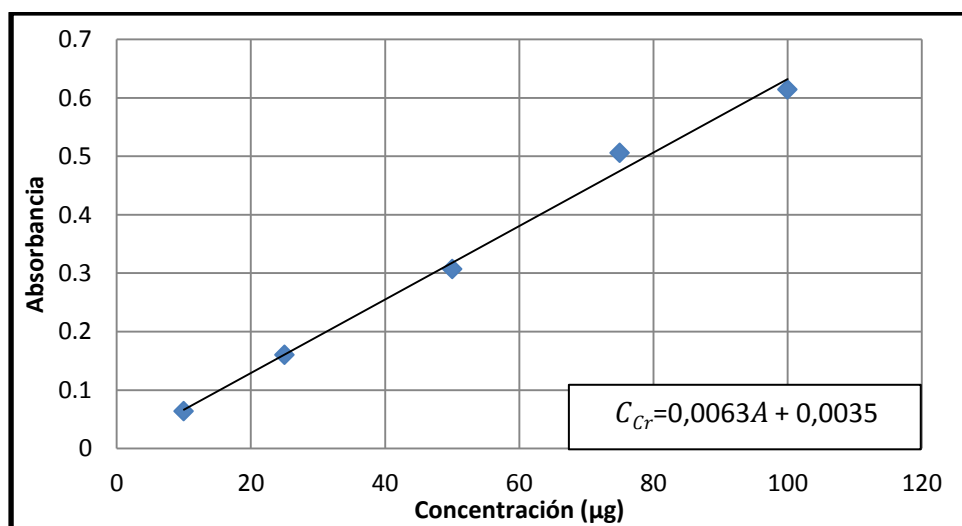


Figura 5.2: Curva de calibración

5.5 Adsorción de cromo hexavalente en columnas de lecho fijo

5.5.1 Porosidad total del lecho de biomasa

En la tabla 5.3 se muestra la porosidad total del lecho de biomasa calculada a partir de la densidad de conjunto (ver tabla de datos de cálculos en anexo B, Tabla B.2) y la densidad de partícula (ver tabla de datos de cálculos en anexo B, Tabla B.3), y fue de 0,609. Este resultado indica los espacios libres o intraparticulares existente en el lecho de biomasa.

Tabla 5.3: Densidad de conjunto, partícula y porosidad de la biomasa.

Densidad de conjunto D_B (g/mL)	Densidad de Partícula D_p (g/mL)	Porosidad ε_B (-)
0,473	1,211	0,609

El valor de porosidad obtenida es similar a la reportada por Arévalo Avilés, (2005) donde la porosidad total del quitosano fue de 0,8547.

5.5.2 Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente a diferentes alturas de lecho.

En la Figura 5.3 se presenta el comportamiento de adsorción de la concentración de cromo hexavalente en el efluente de las columnas, obtenido para los experimentos A₁, A₄ y A₅, realizados con una concentración inicial de cromo hexavalente de 2,76 mg/L.

En esta se observa que todas las curvas presentaron una disminución de la concentración de Cr⁶⁺, durante un periodo de tiempo hasta alcanzar una concentración mínima, identificándose esto como la etapa de adsorción en el lecho, posteriormente se dio un cambio ascendente de la concentración iniciando la curva de inflexión, hasta llegar al punto de saturación.

El comportamiento obtenido de los datos experimentales indica que a medida que aumenta la altura del lecho y por ende la masa del material bio-adsorbente, se obtiene una mayor adsorción de cromo hexavalente. Para el experimento A₁ se alcanzó una concentración mínima de 1,61 mg/L en un tiempo de 75 min, mientras que para A₄ esta fue de 1,5 mg/L en un tiempo de 95 min, por otro lado, en A₅ se logró reducir hasta 1,04 mg/L en 100 min.

Cabe mencionar que en ninguno de los experimentos realizados en las columnas se logró obtener una concentración de cero o cercano a este, durante la etapa de adsorción. Esto se debió probablemente a que no hubo un desplazamiento uniforme del agua residual en la biomasa, ya que durante la ejecución de los experimentos se observó que en el lecho se tenían zonas húmedas y secas. Esta situación puede ser provocada por las siguientes razones:

- a) El grado de compactación no es uniforme en toda la columna, lo que conlleva a la existencia de zonas muertas, así como de flujo preferencial o bypass en la columna, el cual pudo ser provocado por la alta porosidad de lecho de biomasa como se describe en el acápite 5.5.1.
- b) Así mismo, la velocidad del flujo utilizada no permitió que existiese un tiempo de residencia (tiempo de contacto) apropiado para que el adsorbato se retuviera en la biomasa.

Durante el seguimiento al pH se obtuvo que este no vario significativamente, dado que los datos registrados a la salida de la columna se mantuvieron en un rango de 2,5 a 3,0. Considerado este rango apropiado para la adsorción de cromo hexavalente, ya que, en estudios realizados por Acosta, et al., (2010) donde los experimentos se llevan a cabo diferentes valores de pH, mostrando mejores resultados de adsorción cuando los pH son en el rango de 1 a 4.

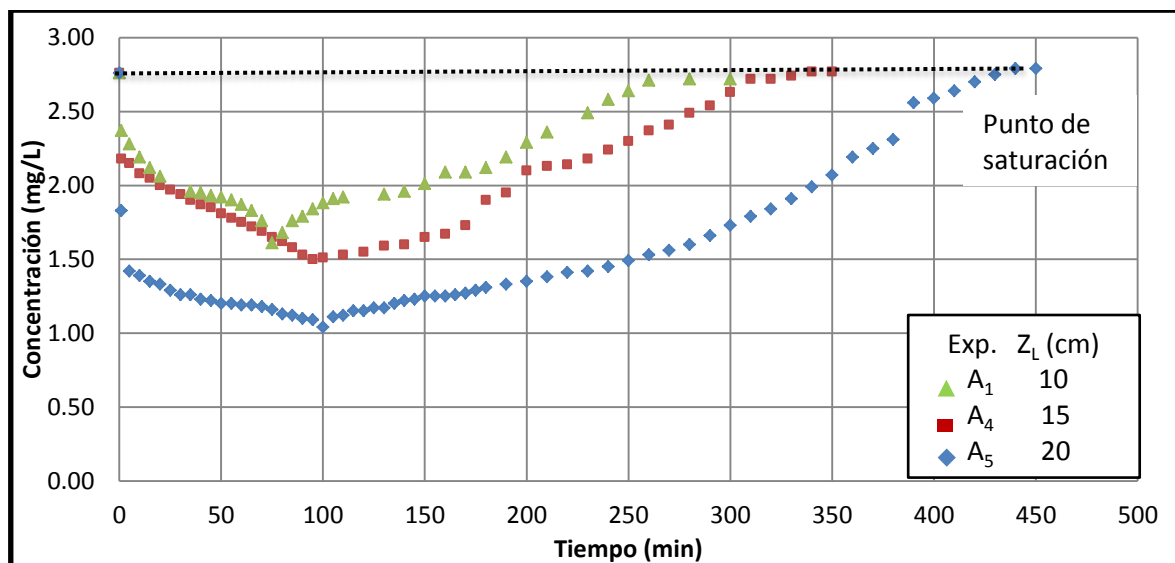


Figura 5.3: Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente para diferentes alturas de lecho con $C_0 = 2,76$ mg/L y $Q = 25$ mL/min.

5.5.3 Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente a diferente concentración inicial.

La figura 5.4 muestra el comportamiento de adsorción en los experimentos A_1 , A_2 y A_3 , para una altura de lecho de 10 cm y diferentes concentraciones iniciales de cromo hexavalente. Se puede apreciar que para A_1 la concentración mínima fue de 1,61 mg/L a los 75 min, en A_2 fue de 1,05 mg/L a los 115 min y para A_3 fue de 0,41 mg/L a los 95 min. Todas las curvas obtenidas presentan el comportamiento característico de la adsorción tal y como se presentó en el acápite 5.5.2.

En el experimento A_3 reflejado en la figura 5.4 se puede observar que si se logró alcanzar una concentración mínima cercana a cero debido a que se utilizaron concentraciones más bajas. Además, se observa que los tiempos de saturación aumentaron mientras disminuyó la concentración del metal en el agua residual, según Ortega, (2012), esto se debe a que las concentraciones bajas traen como consecuencia tiempos de saturación más prolongados, ya que la fuerza motriz baja en el proceso de adsorción causa un transporte más lento debido a una disminución del coeficiente de difusión, por lo tanto, se emplea un tiempo mayor para saturar los sitios unión de la biomasa.

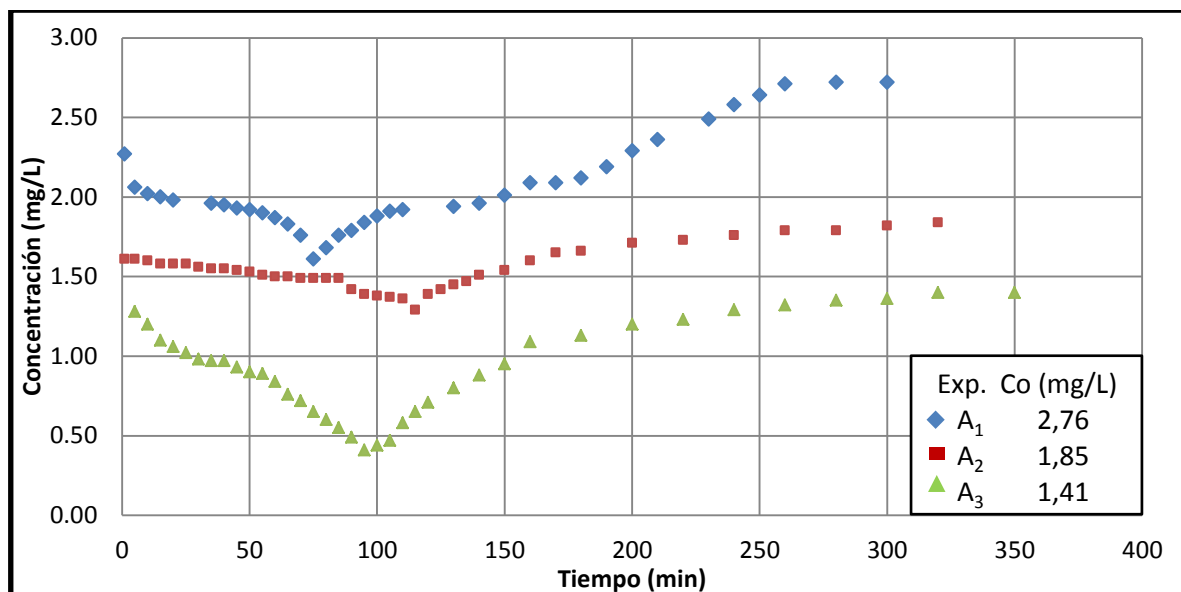


Figura 5.4: Comportamiento de la adsorción de cromo hexavalente para diferentes concentración inicial, $Z_L = 10$ cm y $Q = 25$ mL/min.

5.6 Adsorción en el lecho de biomasa de tamarindo

5.6.1 Porcentajes de retención para columnas con diferentes alturas de lecho.

En la figura 5.5 se observan la retención del cromo hexavalente en la biomasa para los experimentos A₁, A₄, A₅, Obteniéndose un porcentaje de adsorción para A₁ de 41,67% a los 75 min, para A₄ de 45,65% a los 95 min y para A₅ el porcentaje de adsorción fue de 62,32% a los 100 min.

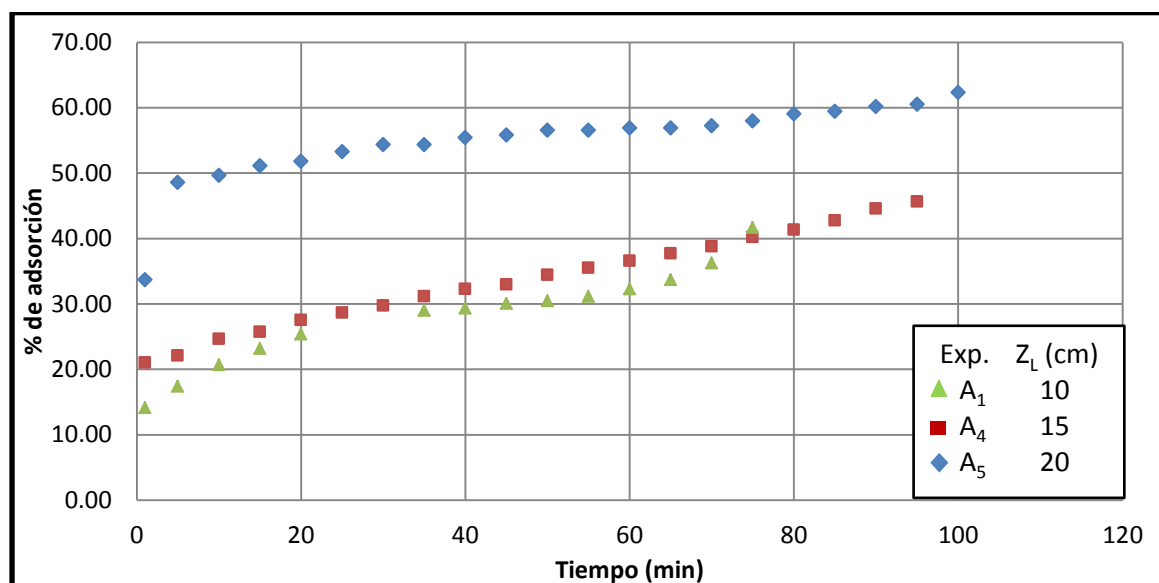


Figura 5.5: Retención de cromo hexavalente en la biomasa a diferentes alturas de lecho, $Co = 2,76$ mg/L y $Q = 25$ mL/min.

5.6.2 Porcentajes de retención para columnas con diferente concentración inicial.

En la figura 5.6 se observan los porcentajes de retención de cromo hexavalente para los experimentos A₁, A₂, A₃. Obteniéndose para A₁ 41,67% a los 75 min, para A₂ fue de 43,24% a los 115 min y para A₃ el porcentaje de adsorción fue de 68,09% a los 95 min.

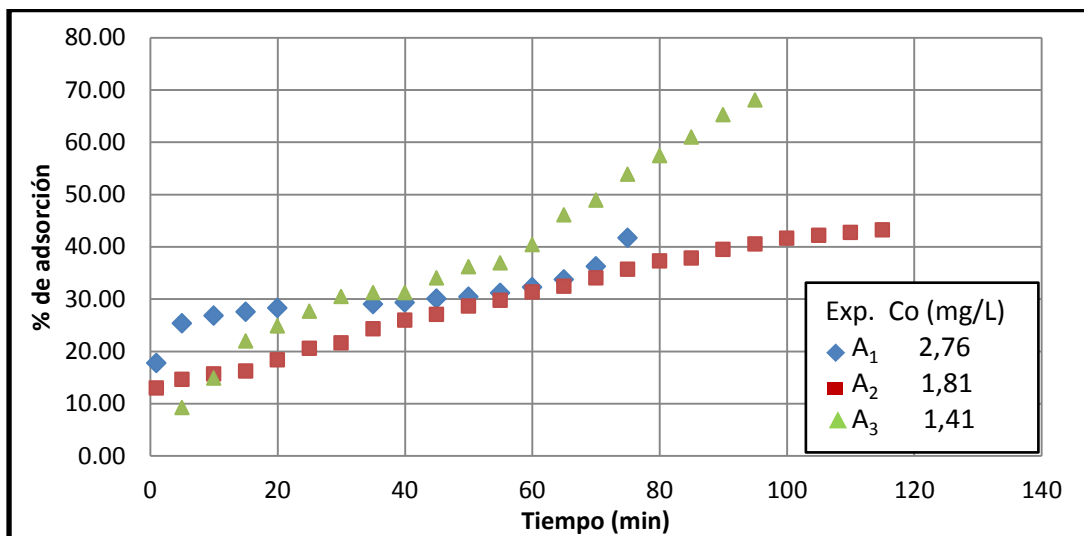


Figura 5.6: Retención de cromo hexavalente en la biomasa a diferente concentración inicial, $Z_L=10$ cm y $Q=25$ mL/min

5.7 Parámetros de diseño para columna de lecho fijo

Los resultados experimentales se ajustaron con los siguientes modelos matemáticos:

5.7.1 Ajuste de datos experimentales con modelo de Thomas

En la figura 5.7 se muestra el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Thomas, realizado mediante el algoritmo de cálculo LM. El modelo reproduce de una forma aceptable los datos experimentales para A₁, A₄ y A₅, obteniéndose un R^2 de 0,92, 0,94 y 0,89, respectivamente con un nivel de confianza de 95% (Anexo B, Tabla B.6).

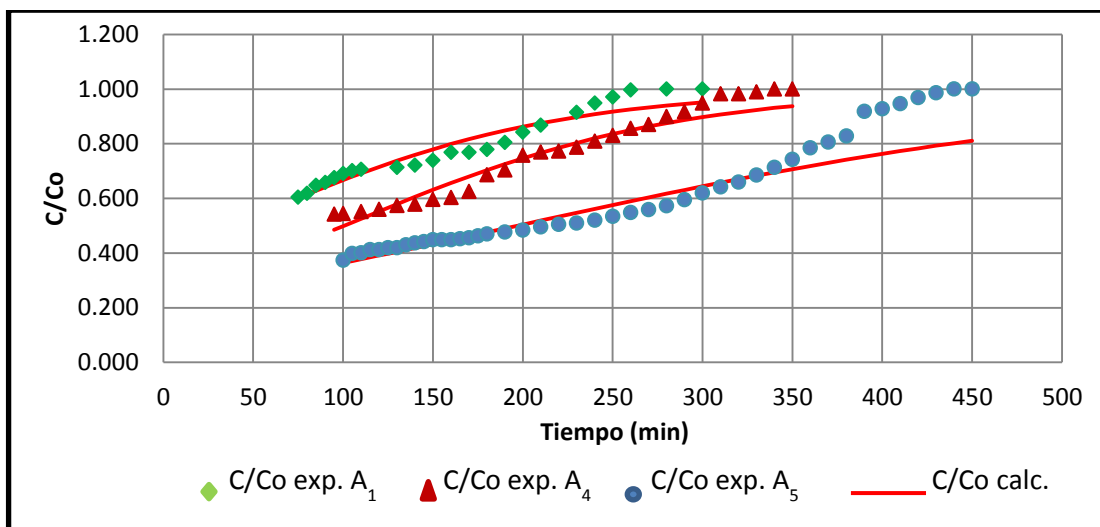


Figura 5.7: Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z=10$, 15 y 20 cm, $C_o=2,76$ mg/L y $Q=25$ mL/min

En la tabla 5.4 se muestran las capacidades de adsorción de la biomasa de tamarindo obtenidas experimentalmente (Anexo B, Tabla B.4) y calculadas mediante el modelo de Thomas para los experimentos A_1 , A_4 y A_5 con una misma concentración inicial de cromo hexavalente.

Como se observa en la tabla 5.4, los valores de q_e para los experimentos realizados corresponden a 0,12 mg/g para A_1 , 0,13 mg/g para A_4 y 0,19 mg/g para A_5 , por otro lado los valores de q_e calculados con el modelo son aproximados, siendo estos 0,10 mg/g para A_1 , 0,15 mg/g para A_4 y 0,19 mg/g para A_5 .

En los valores obtenidos para q_e se aprecia un ligero incremento de los mismos a medida que se aumenta la altura del lecho, esto debido a que esta altura está directamente relacionada con la masa, por lo tanto mientras más alto es el lecho habrá una mayor cantidad de sitios activos para la captación del metal.

Tabla 5.4: Capacidad de adsorción experimental y calculado de la biomasa a diferentes alturas de lecho

Exp.	C_o (mg/L)	m (g)	Z (cm)	Experimental	Modelo de Thomas		
				q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	K_{th} (L/mg*min)	R^2
A_1	2,76	32	10	0,12	0,10	4,13	0,92
A_4		45	15	0,13	0,15	4,04	0,94
A_5		68	20	0,19	0,19	2,74	0,89

En la figura 5.8 se observa el ajuste de los datos experimentales y calculados mediante el modelo de Thomas para los experimentos A_1 y A_2 , obteniéndose un R^2 de 0,92 y 0,96 respectivamente (ver detalle de cálculo en anexo B, Tabla B.6), por lo cual se puede decir que el modelo es aceptable para estos datos.

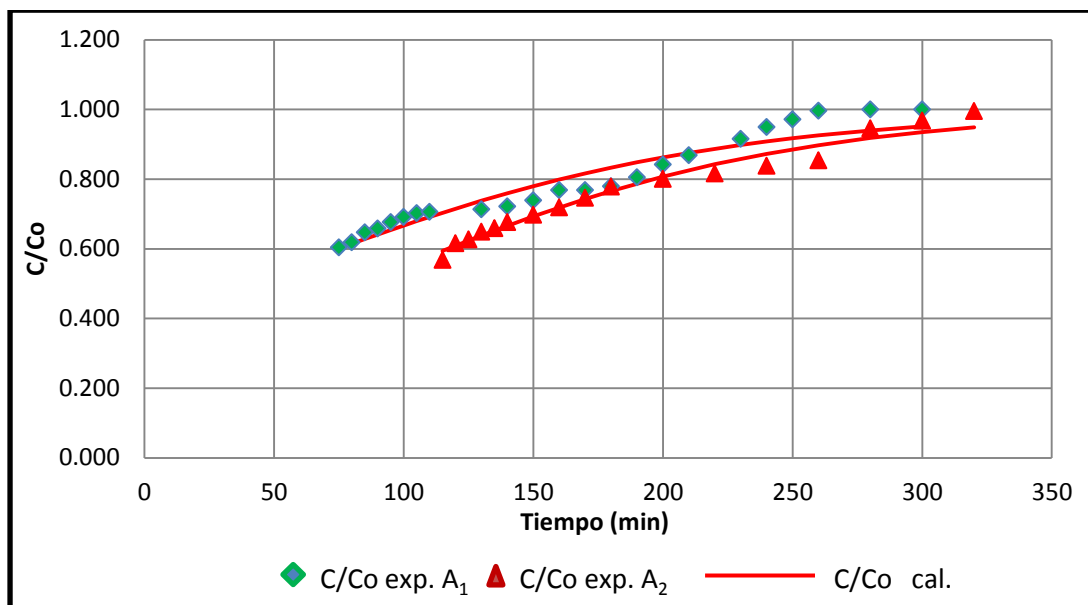


Figura 5.8: Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z=10\text{cm}$, $C_o=2,76$ y $1,85\text{ mg/L}$ y $Q=25\text{ mL/min}$.

En la tabla 5.5 se presentan los valores de la capacidad de adsorción (q_e) experimentales (ver detalle de cálculo en anexo B, Tabla B.5) y el calculado para los experimentos A_1 y A_2 para concentraciones inicial diferentes. Observándose que estos oscilan en el rango de $0,10$ a $0,12\text{ mg/g}$. Por otro lado, el valor de la constante de Thomas no presenta variaciones significativas a medida que se disminuye la concentración, este comportamiento es semejante al obtenido por Hernáinz, et al., (2006) para diferentes concentraciones iniciales.

Tabla 5.5: Capacidad de adsorción experimental y calculado de la biomasa a diferentes concentración inicial

Exp.	C_o (mg/L)	m (g)	Z (cm)	Experimental	Modelo de Thomas		
				q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	K_{th} (L/mg*min)	R^2
A_1	2,76	32	10	0,12	0,10	4,13	0,92
A_2	1,85			0,10	0,11	6,67	0,96

El rango de la capacidad de remoción del cromo hexavalente exhibida por la biomasa de tamarindo alcanzado experimentalmente oscila entre $0,10$ y $0,19\text{ mg/g}$, para un caudal de 25 mL/min . Estos valores se encuentran por debajo de los valores reportados por Hernáinz, et al., (2006), quienes determinaron la capacidad de adsorción para el hueso de aceituna entre $0,286$ y $0,451\text{ mg/g}$, para un caudal de operación de 2 mL/min .

5.7.2 Determinación de los parámetros del modelo BDST

En la gráfica 5.9 se observa el ajuste entre los datos experimentales y el modelo BDST para A_1 , A_4 y A_5 , el modelo presenta un ajuste satisfactorio para los tres experimentos, obteniéndose valores para el coeficiente de transferencia de masa (K) en un rango de $8,52 \times 10^{-4}$ y $1,06 \times 10^{-3}$ L/mg*min, y para la capacidad dinámica del lecho entre 964,88 y 1252,33 mg/L; y R^2 de 0,96, 0,98 y 0,97 (ver datos del ajuste en anexo B, Tabla B.7)

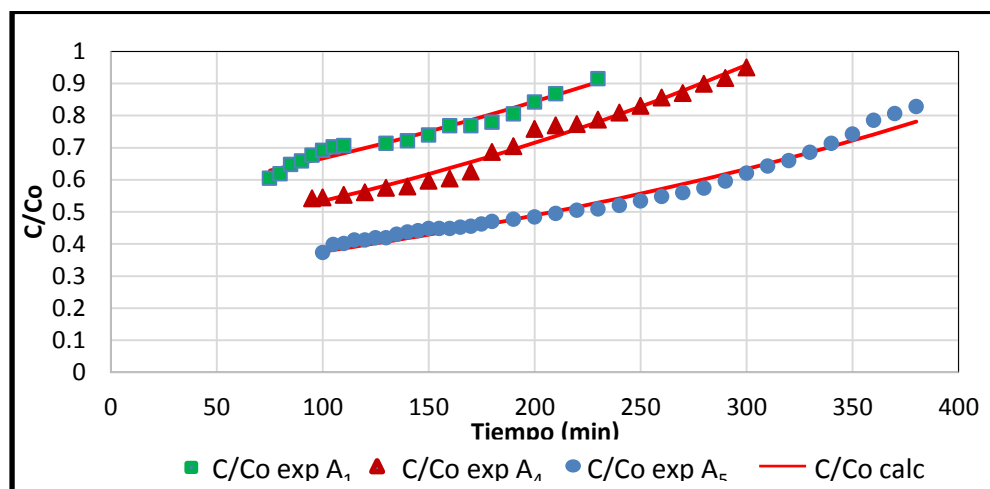


Figura 5.9: Ajuste del modelo BDST y los datos experimentales para $Z = 10, 15$ y 20 cm, $Co=2,76$ mg/L y $Q=25$ mL/min.

La grafica 5.10 muestra el ajuste para los experimentos A_1 y A_2 a diferentes concentración inicial, donde se obtuvo valores de coeficiente de transferencia de masa (K) de $8,52 \times 10^{-4}$ L/mg min para A_1 y de $13,30 \times 10^{-4}$ L/g min para A_2 , y los valores de la capacidad dinámica de lecho se obtuvo para A_1 1252,33 mg/L y para A_2 939,33 mg/L, y R^2 de 0,96 y 0,93 respectivamente (ver datos de ajuste en anexo B, Tabla B.7).

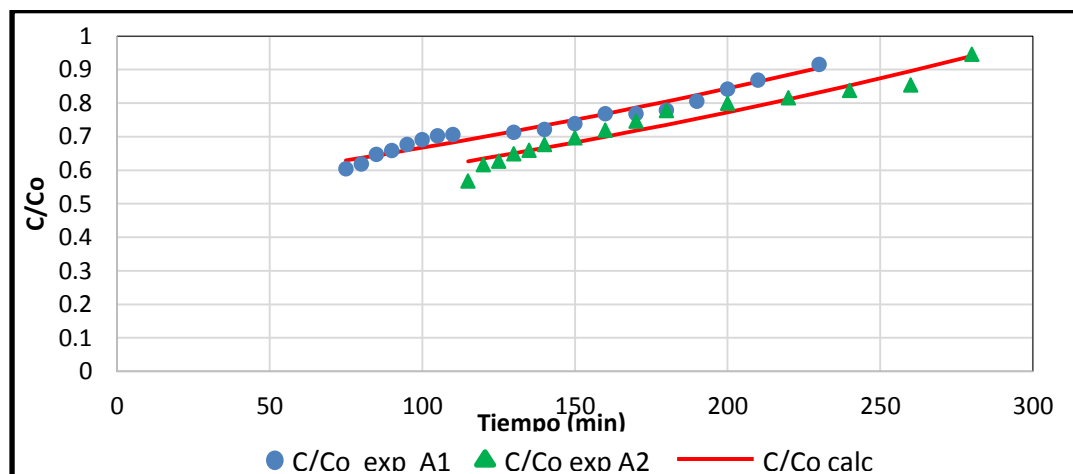


Figura 5.10: Ajuste del modelo BDST y los datos experimentales para $Z=10$ cm, $Co=2,76$ y $1,85$ mg/L y $Q=25$ mL/min.

Los parámetros N_0 y K calculados para todos los experimentos se muestran en la tabla 5.6, obteniéndose que N_0 se encuentra en un rango entre 939,66 y 1252,33 mg/L, Por otro lado, los valores de K oscilaron entre $8,52 \times 10^{-4}$ y $13,3 \times 10^{-4}$ mg/L. Los valores promedios para los dos parámetros son: K $10,60 \times 10^{-4}$ L/min*mg y N_0 1062,30 L/min*mg.

Tabla 5.6: Parámetros del modelo BDST

Exp.	Co (mg/L)	Uo (cm/min)	K x 10 ⁴ (L/min*mg)	No (mg/L)	R ²
A ₁	2,76	16,66	8,52	1252,33	0,97
A ₂	1,85		13,30	939,66	0,93
A ₄	2,76		10,59	964,88	0,98
A ₅	2,76		9,43	1092,33	0,98
Promedio			10,60	1062,30	

5.7.3 Determinación de tiempo de ruptura experimental y estimada con la curva del modelo BDST

En la tabla 5.7 se muestran los tiempos de ruptura experimentales y estimados a partir del ajuste BDST para cada experimento (ver gráficas para la estimación de tiempo de ruptura en anexo A, Figuras A.9, A.10, A.11 y A.12). Se aprecia que los tiempos estimado son mayor en un rango de 0 a 13% de los experimentales; sin embargo, estos presentan el mismo comportamiento para A₁ y A₂ los tiempos aumentan ya que estos experimentos son a diferente concentración inicial, al igual que en el caso de A₁, A₄ y A₅ que se llevaron a cabo a diferente altura de lecho.

Tabla 5.7: Tiempo de ruptura experimentales y calculados

Exp.	m (g)	Z (cm)	Tiempo de ruptura (min)	
			Experimental	Estimado
A ₁	32	10	130	130
A ₂	32	10	140	150
A ₄	45	15	150	170
A ₅	68	20	175	190

5.8 Regeneración de la biomasa contenida en la columna de adsorción

En la Figura 5.11 se observa el comportamiento de adsorción en una columna con un lecho de 10 g de biomasa y 4 cm de altura, donde la concentración de Cr^{6+} se redujo desde 2,68 mg/L hasta 2,10 mg/L en un tiempo de 46 min, obteniéndose así un porcentaje de adsorción del 21,6% antes de la regeneración, con un tiempo de saturación de 160 min.

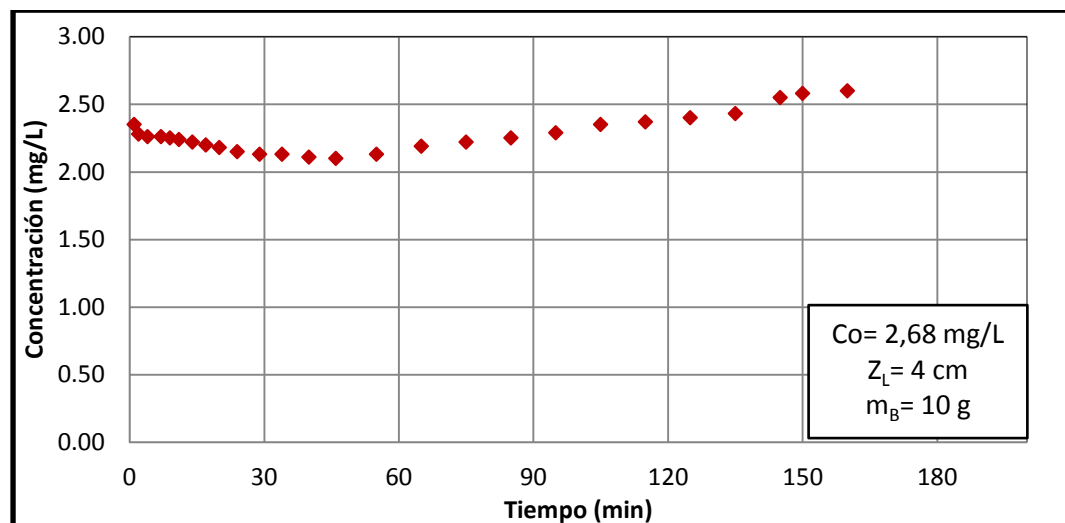


Figura 5.11: Comportamiento de adsorción de cromo hexavalente antes de la regeneración, $Q=25 \text{ mg/L}$.

La desorción del cromo hexavalente en la columna después de haber estado en contacto con el agua residual tuvo un comportamiento descendente, ya que en los primeros tres minutos se dio la mayor desorción de cromo hexavalente obteniendo la desorción total del cromo hexavalente a los 40 min como se muestra en la Figura 5.12.

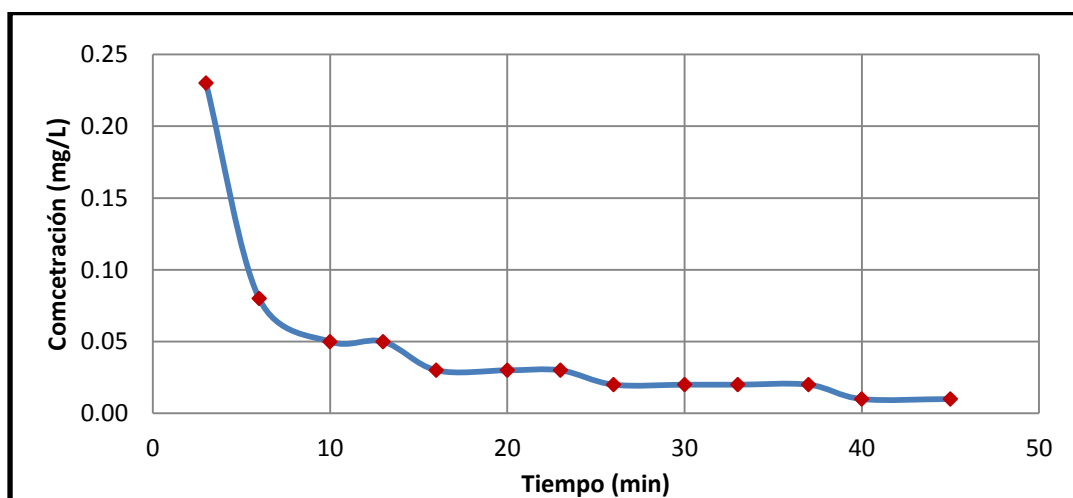


Figura 5.12: Desorción de cromo hexavalente con $\text{HCl } 0,1\text{M}$

La Figura 5.13 presenta el comportamiento de adsorción de cromo hexavalente después del proceso de regeneración, observándose que en los primeros 5 minutos de trabajo la concentración del cromo a la salida de la columna se redujo hasta $1,20 \text{ mg/L}$, equivalente a un porcentaje de adsorción del $55,22\%$; este valor es mayor que el porcentaje de adsorción máximo logrado para el proceso sin regeneración de la biomasa (el cual fue de $21,6\%$ a un tiempo de 46 min). Además se observa que ésta alcanza más rápidamente su punto de saturación, ya que el tiempo requerido para saturarse fue de 90 min .

Puede observarse que el comportamiento de adsorción del cromo hexavalente de la gráfica 5.10 es distinto a los anteriores, ya que en este se presenta la zona de adsorción en la parte inicial de curva, lo que indica que la mayor adsorción del Cr^{6+} se dio al inicio de trabajo de la columna.

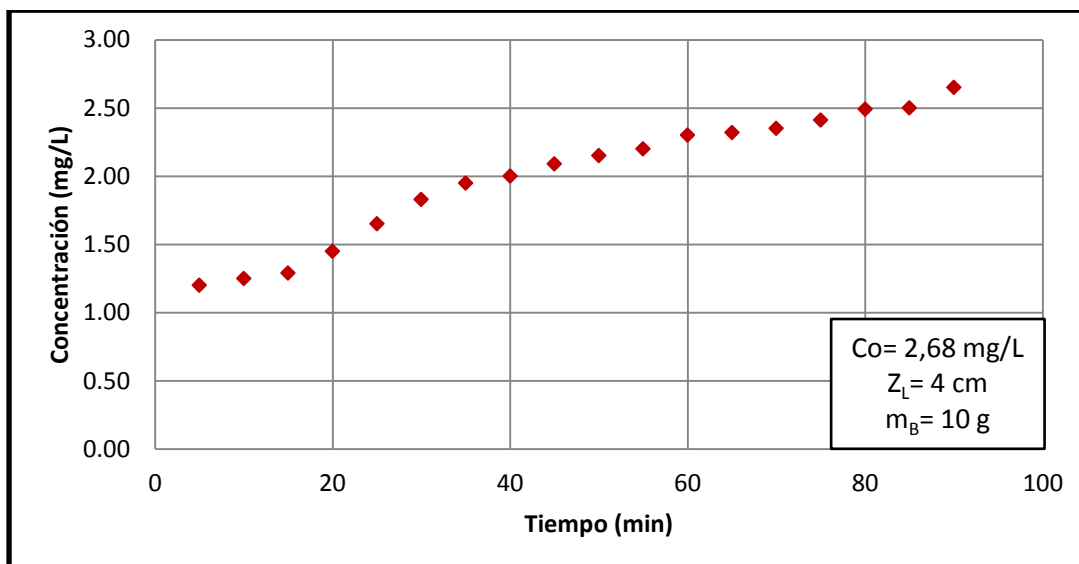


Figura 5.13: Comportamiento de adsorción de cromo hexavalente después de la regeneración.

La figura 5.14 y 5.15 representan el ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales, el cual presentó un R^2 de 0,94 y 0,98 antes y después de la regeneración, respectivamente (ver datos del ajuste en anexo B, Tabla B.8).

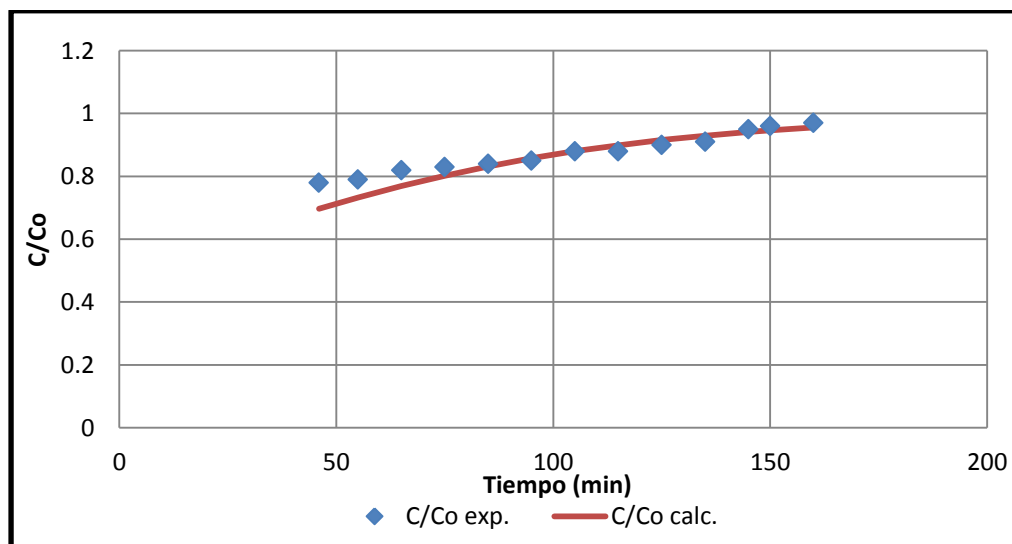


Figura 5.14: Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z=10$, $\text{Co}=2,68 \text{ mg/L}$ y $Q=25 \text{ mL/min}$ antes de la regeneración

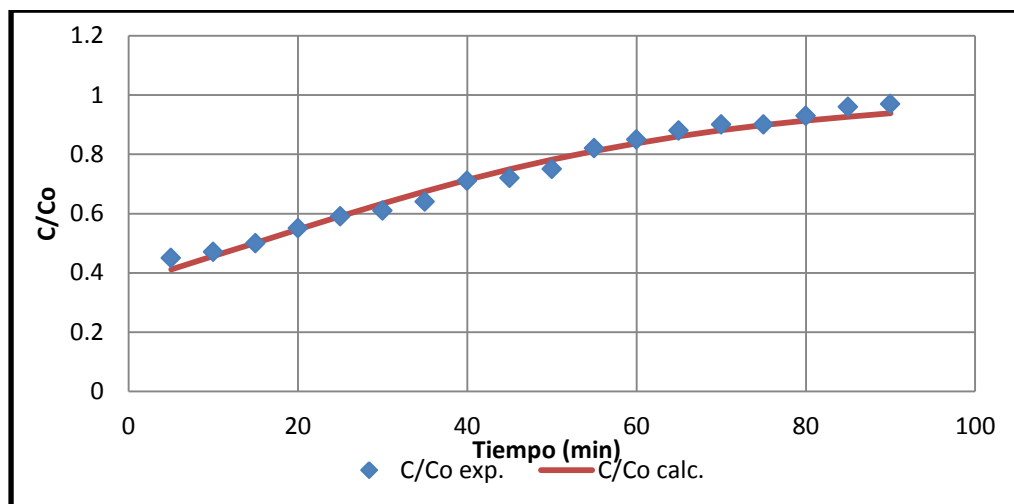


Figura 5.15: Ajuste del modelo de Thomas y los datos experimentales para $Z=10$, $C_o=2,68$ mg/L y $Q=25$ mL/min después de la regeneración

En la tabla 5.8 se presentan las capacidades de adsorción de la biomasa de tamarindo experimental y calculado, en esta se observa que la capacidad de adsorción para el experimento después de la regeneración es 1,22 veces mayor que sin regeneración experimentalmente, por otro lado, la capacidad calculada por el modelo de Thomas se incrementó 5 veces después de la regeneración.

Comparando los resultados de capacidad de adsorción experimental y calculada, se observa que esta aumenta en ambos casos después del proceso de regeneración. Esto podría deberse a que durante la regeneración se pudieron activar otros sitios además de los saturados de la biomasa, incrementando así su capacidad de biosorción, tal y como lo describe Eggs, et al., (2011), donde explica que la eficiencia de remoción de metales en los biomateriales se puede aumentar empleando tratamientos ácidos o básicos que aumentan las cargas superficiales positivas o negativas, respectivamente.

Por otro lado la constante de velocidad de Thomas es 2,54 veces mayor en el caso de la regeneración, esto se pone en manifiesto al obtenerse un tiempo de saturación más corto que el experimento sin regeneración.

Tabla 5.8: Capacidad de adsorción experimental y calculado de la biomasa antes y después de la regeneración

Regeneración	Co (mg/L)	Z (cm)	Experimental	Modelo de Thomas		
			q_e (exp) (mg/g)	q_o (cal) (mg/g)	K_{th} (L/g*min)	R^2
No	2,68	4	0,09	0,02	5,33	0,94
Si			0,11	0,10	13,55	0,98

VI. CONCLUSIONES

En la preparación de la biomasa se obtuvo 226 gramos de biomasa con granulometría entre 500-300 μm por cada kilogramos de cascara de tamarindo utilizada en el proceso.

El contenido de los componentes adsorbentes determinados para la cáscara de tamarindo; proteína, celulosa y lignina, la caracteriza como un material capaz de retener metales pesados como el cromo.

El proceso de curtido al cromo de pieles de pescado generó 4,23 litros de agua residual por cada kilogramo de piel utilizada, con una concentración de 2,76 mg/L.

La capacidad de adsorción (q_e) de la biomasa de tamarindo para el cromo hexavalente, determinada experimentalmente y mediante el ajuste del modelo de Thomas osciló entre 0,10 y 0,19 mg/g.

Los tiempos de ruptura experimentales y estimados mediante el ajuste con modelo BDST incrementan a medida que se aumenta la altura del lecho y se disminuye la concentración inicial; sin embargo, los tiempos estimados son mayores que los experimentales en un rango de 0 al 13%.

Los valores de los parámetros de diseño de la columna de lecho fijo calculados con el modelos BDST fue para el coeficiente de transferencia de masa (K) variaron en un rango de $8,52 \times 10^{-4}$ y $13,30 \times 10^{-4}$ L/min*mg, y la capacidad dinámica del lecho (N_0) variaron entre 939,66 y 1252,33 mg/L.

Las variables que tiene mayor incidencia en el proceso de adsorción en la columna de lecho fijo fueron la altura del lecho, que está directamente relacionada con la masa de biomasa y el caudal de entrada.

El proceso de adsorción después de la regeneración con HCl e NH_4OH mostro un incremento de 1,55 veces en la capacidad de adsorción con respecto al proceso sin regeneración.

VII. RECOMENDACIONES

A las futuras generaciones

- Realizar estudios acerca de la cinética y el equilibrio (isotermas) de adsorción del cromo en la biomasa de tamarindo.
- Estudiar por separado los componentes adsorbentes de la biomasa (proteína, lignina y celulosa) para determinar el componente que tiene más incidencia en la remoción de cromo hexavalente.
- Evaluar la posible esterilización de la cáscara de tamarindo para evitar que las bacterias interfieran en el proceso de adsorción del cromo hexavalente.
- Realizar el estudio de la remoción de cromo hexavalente utilizando biomasa de tamarindo con aguas residuales reales de tenería.
- Realizar una activación química a la biomasa antes del proceso de adsorción para evaluar su efecto en la capacidad de remoción de cromo hexavalente.

VIII. NOMENCLATURA

Variable	Descripción	Unidades
t	Tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura	min
N	Capacidad dinámica del lecho	mg/L
Z	Altura del lecho	cm
C	Concentración	mg/L
K	Constante de velocidad de adsorción	L/mg*min
U	Velocidad de flujo lineal	cm/min
a	Pendiente	-
b	Intercepto	-
q	Cantidad total de metal retenido	mg
Q	Caudal	mL/min
m	Masa	g
R	Porcentaje total de metal retenido	% (p/p)
q	Capacidad de biosorción	mg/g
X	Contenido	% (p/p)
V	Volumen	mL
d	Densidad de partícula	g/mL
ρ	Densidad de agua	g/mL
ε	Porosidad total	-

Subíndices	Descripción
<i>o</i>	Inicial
<i>B</i>	Biomasa
<i>P</i>	Proteína
<i>N</i>	Nitrógeno
<i>FDA</i>	Fibra detergente neutro
<i>L</i>	Lignina
<i>CL</i>	Celulosa
<i>RT</i>	Residuo tratado
<i>Z</i>	Cenizas
<i>s</i>	Seca
<i>pi</i>	Picnómetro
<i>w</i>	Agua

IX. GLOSARIO

Palabras técnicas	Conceptos
Adsorbato	sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente, el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente por un proceso de adsorción.
Adsorbente	es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracterizan por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se van a utilizar.
Adsorción	es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen.
Aguas residuales	son cualquier tipo de agua cuya calidad se vio afectada negativamente por influencia antropogénica.
Bio-degradabilidad	es el producto o sustancia que puede descomponerse en los elementos químicos que lo conforman, debido a la acción de agentes biológicos, como plantas, animales, microorganismos y hongos, bajo condiciones ambientales naturales.
Biomasa	materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.
Capacidad de adsorción	es la cantidad de adsorbato que se puede adherir al lecho en un determinado tiempo, esta depende de la altura del lecho se mide un mg de adsorbato por gramo de adsorbente.
Concentración	es la proporción o relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente, donde el soluto es la sustancia que se disuelve, el disolvente es la sustancia que disuelve al soluto, y la disolución es el resultado de la mezcla homogénea de las dos anteriores.
Constante de velocidad de adsorción	es un factor que caracteriza la velocidad de cambio de la concentración en un compartimento determinado.
Curtido	el curtido es el proceso de convertir la piel putrescible en cuero imputrescible, tradicionalmente con tanino, un compuesto químico ácido que evita la descomposición y a menudo da color.

Densidad	relación entre la masa y el volumen de una sustancia, o entre la masa de una sustancia y la masa de un volumen igual de otra sustancia tomada como patrón.
Efluentes	son las aguas servidas con desechos sólidos, líquidos o gaseosos que son emitidos por viviendas y/o industrias, generalmente a los cursos de agua; o que se incorporan a estas por el escurrimiento de terrenos causado por las lluvias.
Estado estacionario	cuando las características de un sistema físico no varían con el tiempo.
Lecho	es la camada de material bio-adsorbente que se coloca en la columna.
Lecho fijo	son las partículas que permiten el paso tortuoso del fluido sin separarse una de otras, esto hace que la altura del lecho se mantenga constante y por tanto la fracción de vacío en el lecho (porosidad) se mantiene constante.
Materia orgánica	es la que se forma de productos de deshecho producidos por los microorganismos.
Materia inorgánica	es aquella que no está hecha de carbono y no son fabricadas por los seres vivos, sino por la naturaleza (en reacciones químicas).
Metales pesados	es un miembro de un grupo de elementos no muy bien definido que exhibe propiedades metálicas.
pH	coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa.
Regeneración	es la reactivación del desarrollo para restaurar tejidos faltantes.
Sitio activo	es la zona del adsorbente en la que se une el adsorbato.
Tenerías	es el lugar donde se realiza el proceso que convierte las pieles de los animales en cuero.
Transferencia de masa	es la tendencia de uno o más componentes de una mezcla a transportarse desde una zona de alta concentración a otra zona de menor concentración.

X. BIBLIOGRAFÍA

Acosta, I., Lopez, V., Cardenas, J. & Martinez, V., 2010. Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa de la Cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*). Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería Vol 14 No. 3, pp. 12-18.

Aguilar Avila, D. S., 2010. Uso de residuos de naranja (*Citrus cinensis*) y tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de aguas contaminadas Recuperado el 27 de enero 2014 de [http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/123456789/4910/1/USO DER~1.PDF](http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/123456789/4910/1/USO_DER~1.PDF)

Apolaca, E. D. et al, 2007. Utilizacion de adsorbentes basados en Quitosano y Alginato Sodico para la eliminacion de iones metalicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . Revista Iberoamericana de polimeros, Enero, Volumen 8(1), pp. 27,32-35.

Arévalo Avilés, M. R., 2005. Estudio de la remoción de arsénico en columnas empacadas con quitosano. Tesis UNI , pp. 30-31.

Arranz, J. C. E., 2011. Evaluacion de la actividad antioxidante y antimicrobiana de..Recuperado el 15 de enero 2014 de http://tesis.repo.sld.cu/355/1/Julio_C/C3/A9sar_Escalona.pdf

Baena , L. M. & Garcia , N. A., 2012. Obtención y caracterización de fibra dietaria a partir de cascarilla de las semillas tostadas de *Theobroma cacao* L. De una industria chocolatera Colombiana.. Recuperado el 13 de Octubre 2015 de Deployment/documentos/Elaboraci/C3/B3n_de_fibra.pdf

Bartlett, R. J., 1991. Chromium Cycling in soil and water: Links, gaps, and methods. Environmental Health Perspectives, pp. 17-24.

Calabrese, 2007. Biorremediación de cromo VI de aguas residuales de curtiembres por *Pseudomonas* sp y su efecto sobre el ciclo celular de *Allium cepa*. Revista Medica Vallejana, 10 febrero, 4(1), p. 33.

Cañizares, R. & Higuera, O., 2000. Bioadsorcion de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Revista Latinoamericana de Microbiología.

Carrera Escudero, J. C., 2008. Estudio e investigacion de la fruta de tamarindo (*tamarindus indica* L) y propuesta gastronomica. Recuperado el 15 de enero 2014 de http://repositorio.ute.edu.ec/bitstream/123456789/9368/1/35690_1.pdf

Castellar Ortega , G. C., Cardozo, B. M., Suarez, J. F. & Vega, J. E., 2013. Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo de colorante B39 sobre carbón activado granular. Prospect Vol 11. , pp. 66-75.

Centro de Producción más Limpia, 2007. Taller de Capacitación. Buenas Prácticas Ambientales para el Sector Tenerías Recuperado el 8 de octubre 2013 de <http://www.mific.gob.ni/LinkClick.aspx?fileticket=51jIG4xve0/3D&tabid=92>

Centro de Producción más Limpia, 2008. Manual de buenas practica ambientales para el sector MIPYME-teneria Recuperado el 8 de octubre 2013 de <http://www.mific.gob.ni/LinkClick.aspx?fileticket=51jIG4xve-0/3D&tabid=92>.

Dreisbach, R. & Buzzo, S., 2007. Biorremediación de cromo VI de aguas residuales de curtiembres por *Pseudomonas* sp y su efecto sobre el ciclo celular de *Allium cepa*.. Revista Médica Vallejana, 10 febrero, 4(1), p. 33.

Duarte Palomera, R. A. & Ruiz Juarez, C., 2008. Riesgos del cromado-Ciencia y Desarrollo,Articulos Conaciyt. Recuperado el 22 enero 2014 de <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/215/Articulos/Cromado/Cromado2.html>

Eggs, N., & García, M., 2011. Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. Recuperado el 10 de enero 2015 de http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

Font, J. & Marsal, A., 2006. Calidad para la producción de piel y cuero libre de Cromo (VI). Recuperado el 27 mayo 2014 de https://upcommons.upc.edu/e-prints/bitstream/2117/12913/1/libro_calidad_produccion.pdf

Garcia Martinez, E. & Fernandez Segovia, I., 2002. Universidad Politecnica de Valencia. Recuperado el 19 de Febrero 2015 de <https://riunet.upv.es/bitstream/.../Determinación%20de%20proteinas.pdf>

Jaraba, L. E. & Romero, S. C., 2012. Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja modicficada con quitosano para remoción de cromo VI en aguas residuales. Recuperado el 18 de noviembre 2013 de <http://www.190.27.248.91:8082/jspui/bitstream/.../104/.../tesis/20GarcesCoavas.pd>

Montenegro Flores, C. I. & Silva Barahona, X. Y., 2008. Estudio de la Biosorcion de Pb II en Quitisana. Tesis UNI (228), 13,14. Managua, Nicaragua.

Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI, 2001. Análisis de agua.- medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas- Método de prueba Recuperado el. 12 de noviembre 2015 de <http://www.NMX-AA-044-SCFI>

Ortega, G. C. C., 2012. Remocion de plomo (II) en disolucion acuosa sobre carbon activado. Experimento en columnas. Recuperado el 8 de marzo 2016 de <http://www.bdigital.unal.edu.co/6240/1/Greyceciacastellar.2012.pdf>

Pierola, N., 2012. El tamarindo, la super fruta. Recuperado el 22 de enero 2014 de <http://laiveesvida.com/el-tamarindo-la-superfruta/>

Pinzon Bedoya, M. L. & Villamizar Vera, L. E., 2008. Modelamiento de la cinetica de bioadsorcion de Cr(III) usando cascara de naranja. Recuperado el 8 de noviembre 2014 de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v76n160/a09v76n160.pdf>

Prieto, O., 2011. Cromo Elemento Químico. Recuperado el 5 de mayo 2014 de <http://materialesfull.wikispaces.com/file/view/CROMO.pdf/234637282/CROMO.pdf>

Quer Brossa, S., 2007. Biorremediación de cromo VI de aguas residuales de curtiembres por *Pseudomonas* sp y su efecto sobre el ciclo celular de *Allium cepa*.. Revista Médica Vallejana, 10 febrero, 4(1), p. 33.

Serrano Lastre, I. Y., 2004. Diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo. Recuperado el 16 de septiembre 2015 de <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/6284/2/113804.pdf>

Velez Bernal, M., 2011. Proceso de Curteimbre e industrialización de la piel de tilapia y su viabilidad para su comercialización. Recuperado el. 15 de marzo 2015 de www.repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/.../1/Cuero_piel_tilapia.pdf

Villanueva Huerta, C. C., 2007. Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de *Citrus Sinensis* (naranja), *Citrus Limonium* (limón) y *Opuntia Ficus* (palmeta de nopal). Recuperado el 27 de enero 2014 de http://www.slideshare.net/ElizabethdelRosariou/savedfiles?s_.

Wang, W., Li, M. & Zeng, Q., 2015. Adsorption of chromiun (IV) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-deb column: Experiments and models fitting and evaluating. *ELSWVIER, Journal homapage*, pp. 16-22.

ANEXO A

Proceso y datos experimentales



(a) Selección de la biomasa



(b) Limpieza de biomasa

Figura A.1: Selección y limpieza de la biomasa



Figura A.2: Biomasa seca



Figura A.3: Reducción de tamaño de la biomasa



Figura A.4: Biomasa tamizada



Figura A.5: Preparación de la fibra detergente ácido



(a) Descamado de pieles



(b) Salado de pieles



(c) Curtido al cromo de la piel de pescado

Figura A.6: Preparación del agua residual



(a) Determinación de la densidad de conjunto



(b) Determinación de la densidad de partícula

Figura A.7: Caracterización del lecho de biomasa de tamarindo



Figura A.8: Montaje de la columna de adsorción

Ajustes BDST para tiempos de ruptura

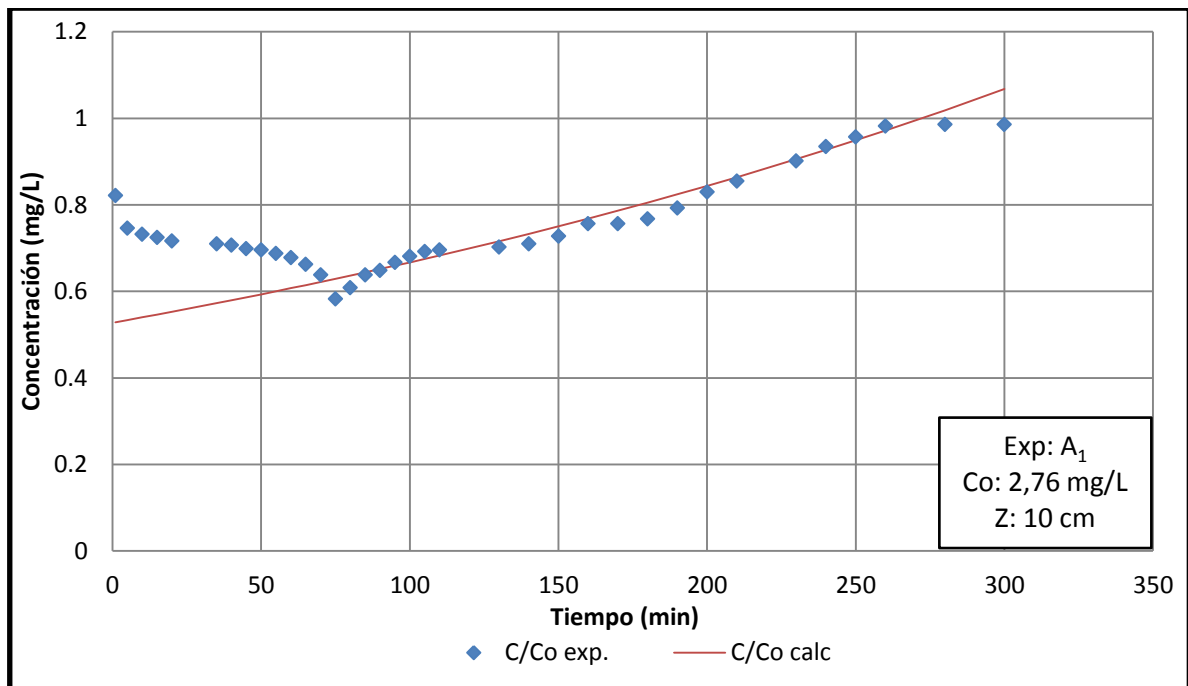


Figura A.9: Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A₁.

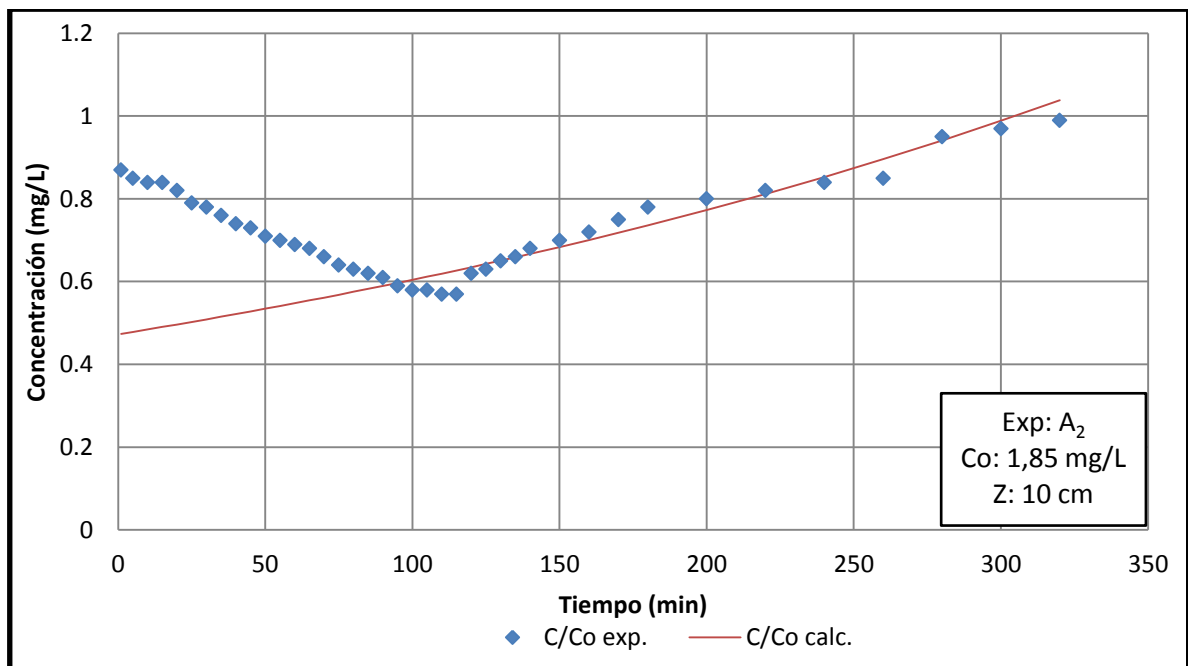


Figura A.10: Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A₂

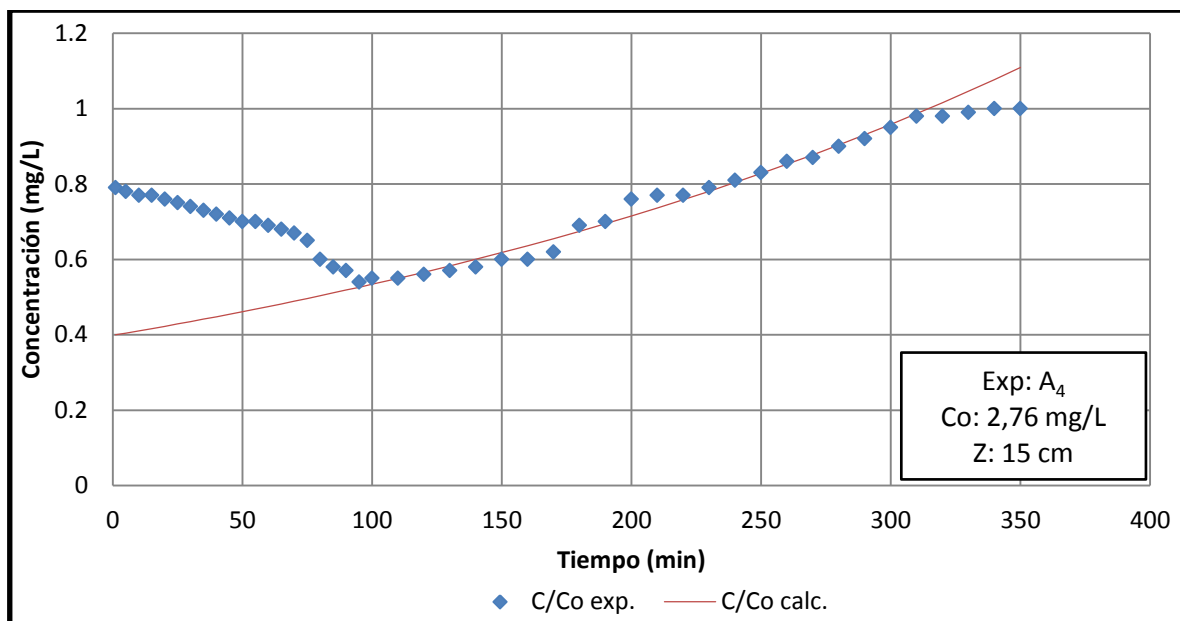


Figura A.11: Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A₄

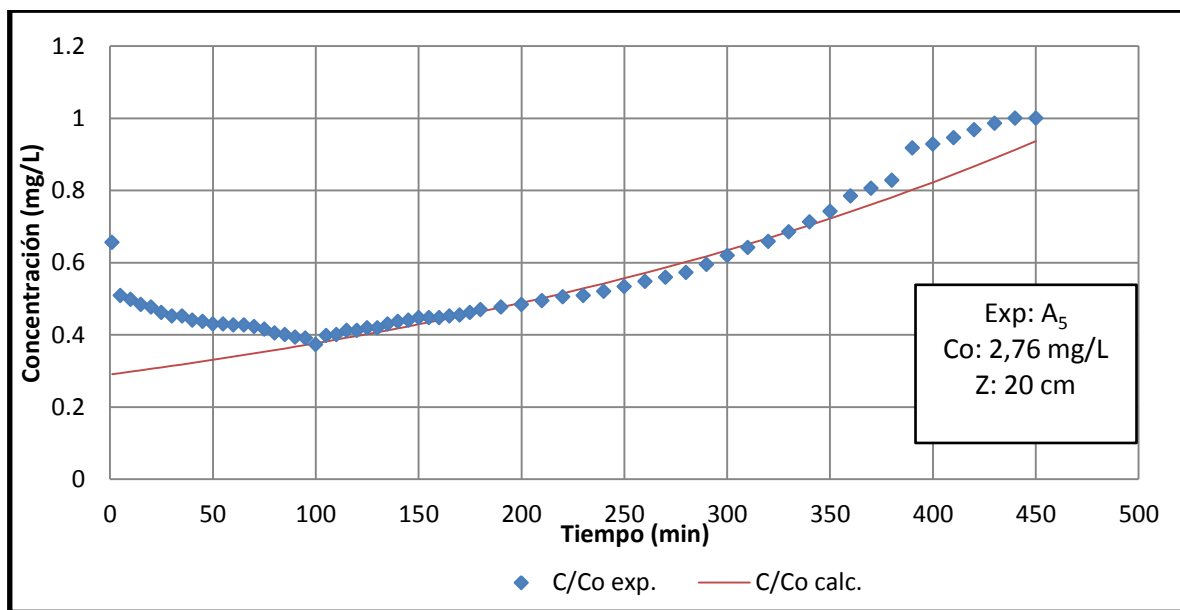


Figura A.12: Ajuste de datos experimentales y el modelo BDST para A₅

ANEXO B

Tablas de datos

Tabla B.1: Resultados de análisis del contenido de proteína del LABAL



Gobierno de Reconciliación
y Unidad Nacional
El Pueblo, Presidente!



RESULTADO DE ANÁLISIS

Fecha: 15 de diciembre de 2015

Señores
Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)
Sus manos

Estimados Señores:

Por medio de la presente, les estamos remitiendo resultados de análisis Físico-Químicos practicados a su muestra rotulada **BIOMASA DE CÁSCARA DE TAMARINDO**, recibida el 11 de diciembre del corriente, según Solicitud de Servicios S#349-11-12-2015.

Descripción de muestras	Análisis	RESULTADOS Muestra	Unidades
Biomasa de cáscara de tamarindo	Proteína (N x 6,25)	4,00	%

MÉTODO DE ANÁLISIS UTILIZADO:

OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS AOAC
CAPITULO 7 – NÚMEROS: 7.015

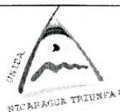
Sin más a que hacer referencia y esperando continúen formando parte de nuestra familia de clientes, reciban un respetuoso saludo.


Lic. Francisco Pérez
Analista de Laboratorio




Ing. Claudia Castillo C.
Directora Ejecutiva

NOTA: ESTE RESULTADO NO ESTUVO SUJETO A UN PLAN DE MUESTREO, DAMOS FE SOLAMENTE POR LA MUESTRA PRESENTADA.



Ministerio de Fomento, Industria y Comercio
Laboratorio de Tecnología de Alimentos
Costado este Hotel Real Intercontinental Metrocentro
Tel. 2267-4635 - Telefax: 2267-5326
e mail: labal.mific@gmail.com

Tabla B.2: Resultados del cálculo de la densidad de conjunto del lecho de biomasa

Masa probeta (g)	Volumen di biomasa (ml)	Probeta + biomasa (g)	Masa de biomasa (g)	D _B (g/ml)
86,311	30	100,311	14,000	0,467
	40	105,158	18,847	0,471
	50	110,358	24,047	0,481
\bar{X}				0,473

Tabla B.3: Resultados del cálculo de la densidad de partícula del lecho de biomasa

No.	Masa pic. (g)	Pic. + biomasa (g)	Pic. + bio. + w (g)	d _B (g/ml)
1	20,929	21,928	71,180	1,335
2	20,518	21,518	70,742	1,288
3	22,334	23,336	72,342	1,008
\bar{X}				1,211

Tabla B.4: Parámetros característicos de las curvas de ruptura para diferentes alturas de lecho

Exp.	Z (cm)	Co (mg/L)	t _r (min)	t _s (min)	q _t (mg)	m _t (mg)	q _e (mg/g)
A ₁	10	2,76	75	300	3,99	20,70	0,12
A ₄	15	2,76	95	350	5,90	24,24	0,13
A ₅	20	2,76	100	450	12,64	31,39	0,19

Tabla B.5: Resultado de los parámetros característicos de las curvas de ruptura para diferentes concentración inicial de cromo hexavalente

Exp.	Z (cm)	Co (mg/L)	t _r (min)	t _s (min)	q _t (mg)	m _t (mg)	q _e (mg/g)
A ₁	10	2,76	75	300	3,99	20,70	0,12
A ₂	10	1,85	115	320	3,06	15,26	0,10

Tabla B.6: Resultados del ajuste de los datos experimentales y el modelo de Thomas aplicando el algoritmo LM para los experimentos A₁, A₂, A₄ y A₅.

Experimento A ₁			
Modelo	C/Co = 1/(1+exp(K* <i>qo</i> *32/25-K*2,76/1000*t))		
Regresión no lineal			
R ²	0,9167292	Desv. estándar	0,03646361
Varianza	0,0013296	Media C/Co exp.	0,78392552
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K _{th}	4,4	4,131815	0,0011889
<i>qo</i>	0.12	0.0842433	5.86E-05

Experimento A ₂			
Modelo	C/Co = 1/(1+exp(K* q_o *32/25-K*1,85/1000*t))		
Regresión no lineal			
R ²	0,9668366	Desv. estándar	0,0184537
Varianza	0,00034054	Media C/Co exp.	0,73280549
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K _{th}	4,4	6,140926	0,840386
q _o	0.12	0.1142561	0.016057

Experimento A ₄			
Modelo	C/Co = 1/(1+exp(K* <i>qo</i> *45/25-K*2,76/1000*t))		
Regresión no lineal			
R ²	0,9447113	Desv. estándar	0,0332315
Varianza	0,00110433	Media C/Co exp.	0,72523629
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K _{th}	4.4	3,937484	0,0034058
qo	0.12	0.1541539	1.12E-04

Experimento A ₅			
Modelo	C/Co = 1/(1+exp(K* q_o *68/25-K*2,76/1000*t))		
Regresión no lineal			
R ²	0,9315169	Desv. estándar	0,03225783
Varianza	0,00104057	Media C/Co exp.	0,52843157
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K _{th}	4,4	2,085521	0,2107766
q _o	0.12	0.1997003	0.0083601

Tabla B.7: Resultados del ajuste de los datos experimentales y el modelo BDST aplicando el algoritmo LM para los experimentos A₁, A₂, A₄ y A₅.

Experimento A ₁			
Modelo	C/Co = exp(K*2,76*t-K*N*10/16,66666)		
Regresión no lineal			
R ²	0,9677223	Desv. estándar	0,09623001
Varianza	0,00926021	Media C/Co exp.	0,74574424
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K	0,0015012	0,0008515	7,86E-05
No	1030.35	1252.334	53.76173

Experimento A ₂			
Modelo	C/Co = exp(K*1,85*t-K*N*10/16,66666)		
Regresión no lineal			
R ²	0,9349577	Desv. estándar	0,10489028
Varianza	0,01100197	Media C/Co exp.	0,7326
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K	0,0015012	0,0013301	2,05E-04
No	1030.35	939.6607	60.99896

Experimento A ₄			
Modelo	C/Co = exp(K*2,76*t-K*N*15/16,66666)		
Regresión no lineal			
R ²	0,9815595	Desv. estándar	0,13669798
Varianza	0,01868634	Media C/Co exp.	0,71736364
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K	0,0015012	0,0010591	6,92E-05
No	1030.35	964.884	22.8687

Experimento A ₅			
Modelo	C/Co = exp(K*2,76*t-K*N*20/16,66666)		
Regresión no lineal			
R ²	0,9755534	Desv. estándar	0,12496633
Varianza	0,01561658	Media C/Co exp.	0,52983784
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K	0,0015012	0,0009432	5,02E-05
No	1030.35	1092.331	28,25941

Tabla B.8: Resultados del ajuste de los datos experimentales y el modelo de Thomas aplicando el algoritmo LM para los experimentos antes y después de la regeneración

Sin regeneración			
Modelo	C = 1/(1+exp(K*qo*10/25-K*2,68/1000*t))		
Regresión no lineal			
R2	0,9367981	Desv. estándar	0,03422116
Varianza	0,00117109	Media C/Co exp	0,8581601
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K _{th}	4,4	7,33044	0,0812125
qo	0.12	0.02503634	0.0123477

Con regeneración			
Modelo	C = 1/(1+exp(K* q_0 *10/25-K*2,68/1000*t))		
Regresión no lineal			
R2	0,9835928	Desv. estándar	0,02192557
Varianza	0,00048073	Media C/Co exp.	0,72965667
Variable	Valores iniciales	Valores calculados	95% confianza
K _{th}	4,4	13,54761	1,20861
q ₀	0,12	0,0992672	0,0151125

Tabla B.9: Datos experimentales para la columna de adsorción de 20 cm de altura de lecho y concentración inicial de 2,76 mg/L.

Muestreo			
No.	Tiempo t (min)	Temp. T (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
	0		2,76
1	1	25,40	1,83
2	5	25,40	1,42
3	10	24,80	1,39
4	15	24,80	1,35
5	20	25,40	1,33
6	25	25,40	1,29
7	30	24,80	1,26
8	35	24,80	1,26
9	40	24,90	1,23
10	45	24,70	1,22
11	50	24,80	1,20
12	55	25,40	1,20
13	60	24,90	1,19
14	65	24,80	1,19
15	70	24,80	1,18
16	75	25,30	1,16
17	80	24,70	1,13
18	85	24,70	1,12
19	90	24,80	1,10
20	95	24,70	1,09
21	100	24,10	1,04
22	105	25,30	1,11
23	110	25,60	1,12
24	115	24,60	1,15
25	120	24,90	1,15
26	125	25,30	1,17
27	130	24,50	1,17
28	135	25,00	1,20
29	140	25,30	1,22
30	145	24,60	1,23
31	150	23,90	1,25
32	155	25,70	1,25
33	160	24,30	1,25
34	165	24,90	1,26
35	170	25,80	1,27
36	175	24,80	1,29
37	180	24,80	1,31

38	190	24,80	1,33
39	200	24,80	1,35
40	210	25,20	1,38
41	220	23,90	1,41
42	230	24,20	1,42
43	240	25,30	1,45
44	250	24,80	1,49
45	260	25,00	1,53
46	270	25,00	1,56
47	280	24,90	1,60
48	290	25,00	1,66
49	300	23,90	1,73
50	310	25,00	1,79
51	320	24,90	1,84
52	330	24,80	1,91
53	340	25,00	1,99
54	350	24,90	2,07
55	360	23,90	2,19
56	370	24,00	2,25
57	380	24,00	2,31
58	390	25,20	2,56
59	400	24,90	2,59
60	410	24,90	2,64
61	420	25,70	2,70
62	430	26,10	2,75
63	440	25,00	2,79
64	450	24,80	2,79

Tabla B.10: Datos experimentales para la columna de adsorción de 15 cm de altura de lecho y concentración inicial de 2,76 mg/L.

Muestreo			
No.	Tiempo t (min)	Temp. T (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
	0		2,76
1	1	26,80	2,18
2	5	25,70	2,16
3	10	25,70	2,13
4	15	24,80	2,13
5	20	25,50	2,10
6	25	25,50	2,08
7	30	24,50	2,05
8	35	26,50	2,01
9	40	25,50	2,00
10	45	25,50	1,97
11	50	27,60	1,95
12	55	26,60	1,95
13	60	25,60	1,90
14	65	25,60	1,87
15	70	25,40	1,86
16	75	25,40	1,80
17	80	25,70	1,67
18	85	25,50	1,62
19	90	25,50	1,59
20	95	24,90	1,50
21	100	25,20	1,51
22	110	25,50	1,53
23	120	24,40	1,55
24	130	23,40	1,59
25	140	24,80	1,60
26	150	24,30	1,65
27	160	26,40	1,67
28	170	26,10	1,73
29	180	25,20	1,90
30	190	25,20	1,95
31	200	24,70	2,10
32	210	24,90	2,13
33	220	24,50	2,14
34	230	25,50	2,18
35	240	24,40	2,24
36	250	25,90	2,30
37	260	25,90	2,37

38	270	24,90	2,41
39	280	23,90	2,49
40	290	25,50	2,54
41	300	24,90	2,63
42	310	25,50	2,72
43	320	23,90	2,72
44	330	24,50	2,74
45	340	25,00	2,77
46	350	24,90	2,77

Tabla B.11: Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura de lecho y concentración inicial de 2,76 mg/L.

Muestreo			
No.	Tiempo <i>t</i> (min)	Temp. <i>T</i> (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
	0	24,60	2,76
1	1	25,50	2,27
2	5	24,80	2,06
3	10	24,30	2,02
4	15	24,50	2,00
5	20	24,30	1,98
6	35	26,80	1,96
7	40	23,60	1,95
8	45	25,60	1,93
9	50	26,80	1,92
10	55	24,30	1,90
11	60	24,30	1,87
12	65	24,70	1,83
13	70	26,10	1,76
14	75	25,90	1,61
15	80	24,70	1,68
16	85	24,40	1,76
17	90	25,60	1,79
18	95	25,60	1,84
19	100	23,90	1,88
20	105	23,20	1,91
21	110	23,10	1,92
22	130	23,80	1,94
23	140	24,40	1,96
24	150	24,40	2,01
25	160	23,60	2,09
26	170	24,80	2,09
27	180	24,10	2,12
28	190	24,70	2,19
29	200	24,70	2,29
30	210	24,70	2,36
31	230	24,60	2,49
32	240	24,80	2,58
33	250	25,30	2,64
34	260	25,80	2,71
35	280	25,60	2,72
36	300	24,60	2,72

Tabla B.12: Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura de lecho y concentración inicial de 1,85 mg/L.

Muestreo			
No.	Tiempo <i>t</i> (min)	Temp. <i>T</i> (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
	0		1,85
1	1	25,50	1,61
2	5	25,50	1,61
3	10	25,80	1,60
4	15	25,60	1,58
5	20	24,90	1,58
6	25	25,60	1,58
7	30	25,80	1,56
8	35	24,60	1,55
9	40	24,50	1,55
10	45	24,90	1,54
11	50	25,60	1,53
12	55	25,80	1,51
13	60	24,80	1,50
14	65	24,80	1,50
15	70	25,50	1,49
16	75	26,00	1,49
17	80	24,60	1,49
18	85	25,30	1,49
19	90	24,70	1,42
20	95	23,50	1,39
21	100	24,20	1,38
22	105	24,80	1,37
23	110	25,60	1,36
24	115	25,60	1,29
25	120	25,80	1,39
26	125	25,50	1,42
27	130	24,90	1,45
28	140	25,50	1,51
39	150	24,80	1,54
30	160	24,70	1,60
31	170	25,90	1,65
32	180	25,10	1,66
33	200	25,40	1,71
34	220	26,00	1,73
35	240	25,90	1,76
36	260	25,40	1,79
37	280	25,60	1,79

Tabla B.13: Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura de lecho y concentración inicial de 1,41 mg/L.

Muestreo			
No.	Tiempo <i>t</i> (min)	Temp. <i>T</i> (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
	0		1,41
1	5	26,80	1,28
2	10	26,40	1,20
3	15	25,60	1,10
4	20	25,30	1,06
5	25	25,90	1,02
6	30	25,20	0,98
7	35	24,70	0,97
8	40	24,90	0,97
9	45	25,50	0,93
10	50	24,80	0,90
11	55	25,60	0,89
12	60	24,70	0,84
13	65	24,80	0,76
14	70	24,80	0,72
15	75	25,50	0,65
16	80	25,60	0,60
17	85	25,80	0,55
18	90	25,00	0,49
19	95	24,30	0,41
20	100	25,10	0,44
21	105	25,40	0,47
22	110	23,80	0,58
23	115	25,60	0,65
24	120	25,40	0,71
25	130	24,90	0,80
26	140	24,60	0,88
27	150	24,80	0,95
28	160	23,00	1,09
29	170	23,90	1,13
30	180	23,90	1,20
31	190	24,60	1,23
32	200	24,80	1,29
33	210	25,00	1,35
34	220	24,90	1,37
35	230	25,00	1,40
36	240	24,80	1,40
37	250	24,80	1,41

Tabla B.14: Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura del lecho, antes del proceso de regeneración.

Muestreo			
No.	Tiempo <i>t</i> (min)	Temp. <i>T</i> (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
			2,68
1	0	25,30	2,35
2	1	25,30	2,32
3	2	25,30	2,28
4	4	25,40	2,26
5	7	24,90	2,26
6	9	25,30	2,25
7	11	24,90	2,24
8	14	25,60	2,22
9	17	25,30	2,18
10	20	25,40	2,17
11	24	24,90	2,14
12	29	25,50	2,12
13	34	25,50	2,12
14	40	25,50	2,11
15	46	25,70	2,10
16	55	24,90	2,11
17	65	24,90	2,13
18	75	26,60	2,13
19	85	24,80	2,15
20	95	24,10	2,17
21	105	25,50	2,17
22	115	25,60	2,19
23	125	25,10	2,19
24	135	24,90	2,21
25	145	24,50	2,26
26	150	25,30	2,33
27	160	24,90	2,40

Tabla B.15: Datos experimentales para la columna de adsorción de 10 cm de altura del lecho, después del proceso de regeneración.

Muestreo			
No.	Tiempo <i>t</i> (min)	Temp. <i>T</i> (°C)	Conc. Cr VI (mg/L)
1	5	25,00	1,20
2	10	24,80	1,25
3	15	24,60	1,35
4	20	25,40	1,47
5	25	23,80	1,58
6	30	25,60	1,63
7	35	25,00	1,72
8	40	24,90	1,89
9	45	24,00	1,94
10	50	24,80	2,01
11	55	23,00	2,20
12	60	23,90	2,28
13	65	24,00	2,35
14	70	24,60	2,40
15	75	25,80	2,41
16	80	25,00	2,49
17	85	24,90	2,56
18	90	25,00	2,60